

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020020020255 A
 (43)Date of publication of application: 14.03.2002

(21)Application number: 1020010055003
 (22)Date of filing: 07.09.2001
 (30)Priority: 07.09.2000 JP 2000
 2000272345
 13.11.2000 JP 2000
 2000345736
 13.11.2000 JP 2000
 2000345737
 13.11.2000 JP 2000
 2000345738
 13.11.2000 JP 2000
 2000345814
 13.11.2000 JP 2000
 2000345815
 13.11.2000 JP 2000
 2000345816
 29.11.2000 JP 2000
 2000362632

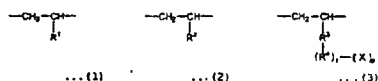
(71)Applicant: MITSUI CHEMICALS, INC.
 (72)Inventor: IMUTA JUNICHI
 KASHIWA NORIO
 MIZUTANI KAZUMI
 MORIYA SATORU
 NOBORI TADAHITO
 OTA SEIJI

(51)Int. Cl. C08F210/00

(54) POLAR GROUP-CONTAINING OLEFIN COPOLYMER, PROCESS FOR PREPARING THE SAME, THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING THE COPOLYMER, AND USE THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided are a polar group-containing olefin copolymer having excellent adhesion properties to metals or polar resins and excellent compatibility therewith, a process for preparing the copolymer, a thermoplastic resin composition containing the copolymer, and uses thereof.



CONSTITUTION: The polar group-containing olefin copolymer comprises a constituent unit represented by the following formula (1), a constituent unit represented by the following formula (2), and a constituent unit represented by the following formula (3), having a molecular weight distribution (Mw/Mn) of not more than 3, and having an intensity ratio of T alpha beta to T alpha alpha + T alpha beta (T alpha beta/(T alpha alpha + T alpha beta)), as determined from a ¹³C-NMR spectrum of said copolymer, of not more than 1.0 (wherein R¹ and R² may be the same or different and are each a hydrogen atom or a straight-chain or branched aliphatic hydrocarbon group of 1 to 18 carbon atoms; R³ is a hydrocarbon group; R is a hetero atom or a group containing a hetero atom; r is 0 or 1; X is a polar group selected from an alcoholic hydroxyl group, a phenolic hydroxyl group, a carboxylic acid group, a carboxylic acid ester group, an acid anhydride group, an amino group, an amide group, an epoxy group and a mercapto group; p is an integer of 1 to 3; and when p is 2 or 3, each X may be the same or different, and in this case, if r is 0, X may be bonded to the same or different atom of R³, and if r is 1, X may be bonded to the same or different atom of R⁴).

COPYRIGHT KIPO 2002

Legal Status

Date of final disposal of an application (00000000)

Patent registration number ()

Date of registration (00000000)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

Date of extinction of right ()

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C08F 210/00

(11) 공개번호
(43) 공개일자

특2002-0020255
2002년03월14일

(21) 출원번호	10-2001-0055003
(22) 출원일자	2001년09월07일
(30) 우선권주장	JP-P-2000-00272345 2000년09월07일 일본(JP) JP-P-2000-00345736 2000년11월13일 일본(JP) JP-P-2000-00345737 2000년11월13일 일본(JP) JP-P-2000-00345738 2000년11월13일 일본(JP) JP-P-2000-00345814 2000년11월13일 일본(JP) JP-P-2000-00345815 2000년11월13일 일본(JP) JP-P-2000-00345816 2000년11월13일 일본(JP) JP-P-2000-00362632 2000년11월29일 일본(JP)
(71) 출원인	미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤, 나카니시 히로유키 일본 000-000 일본국 도쿄도 지요다구 가스미가세키 3-2-5
(72) 발명자	이무타준이치 일본 일본국지바켄소데가우라시나가우라580-32미쓰이가가쿠가부시키키가이샤내 가시와노리오 일본 일본국지바켄소데가우라시나가우라580-32미쓰이가가쿠가부시키키가이샤내 오타세이지 일본 일본국지바켄소데가우라시나가우라580-32미쓰이가가쿠가부시키키가이샤내 모리야사토루 일본 일본국지바켄이찌하라시지구사가이간3미쓰이가가쿠가부시키키가이샤내 노보리다다히토 일본 일본국지바켄소데가우라시나가우라580-32미쓰이가가쿠가부시키키가이샤내 미즈타니가즈미 일본 일본국지바켄소데가우라시나가우라580-32미쓰이가가쿠가부시키키가이샤내
(74) 대리인	윤두현 윤기상
(77) 심사청구	없음
(54) 출원명	극성기 함유 올레핀 공중합체, 이것의 제조 방법, 이공중합체를 함유하는 열가소성 수지 조성물, 및 이것의 용도

요약

본 발명은 공속 또는 극성 수지와와의 접착성이 우수하고 또한 상용성이 우수한 극성기 함유 올레핀 공중합체, 이 공중합체의 제조 방법, 이 공중합체를 함유하는 열가소성 수지 조성물 및 이것의 용도에 관한 것이다. 이 극성기 함유 올레핀 공중합체는 탄소수 2~20의 α -올레핀으로부터 유도된 구성 단위, 하이드록시기 또는 에폭시기와 같은 극성기를 말단에 갖는 직쇄, 분기 또는 환상 극성기 함유 단량체로부터 유도된 구성 단위 및/또는 음이온 중합, 개환 중합 또는 중축합에 의하여 얻어진 중합체 세그먼트를 말단에 갖는 거대 단량체로부터 유도된 구성 단위로 되어 있다. 이 극성기 함유 올레핀 공중합체는 메탈로센 촉매의 존재하에서, α -올레핀과 극성기 함유 단량체 및/또는 거대 단량체를 중합하여 제조할 수 있다. 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체와 이 중합체를 함유하는 열가소성 수지 조성물은 필름, 시트, 개질제, 건축/토목 재료, 자동차 외장품, 전기/전자 부품, 코팅재, 상용화제 등에 사용된다.

색인어

극성기 함유 올레핀 공중합체, 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제조 방법

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 극성기 함유 올레핀 공중합체, 이 공중합체를 제조하는 방법, 이 공중합체를 함유하는 열가소성 수지 조성물 및 이것의 용도에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 금속 또는 극성 수지와와의 접착성이 우수하고 또한 유연성이 우수한 극성기 함유 올레핀 공중합체, 이 공중합체의 제조 방법, 이 공중합체를 함유하는 열가소성 수지 조성물 및 이것의 용도에 관한 것이다.

폴리올레핀은 통상적으로 성형성, 내열성, 기계적 특성, 위성 품질, 내수증기 투과성 및 이 성형품의 외관이 우수한 장점이 있으므로, 압출 성형품, 블로우 성형품 및 사출 성형품용으로 널리 사용되고 있다.

그러나 폴리에틸렌은 분자내에 극성기가 없으므로, 나일론 및 EVOH와 같은 극성 수지와와의 상용성이 낮고 또한 극성 수지 및 금속과의 접착성이 낮다. 그러므로, 폴리올레핀을 이들 재료와 블렌딩하거나 또는 이들 재료와 함께 적층하여 사용하기가 어려웠다. 또한, 폴리올레핀의 성형품은 표면 친수성 및 대전 방지성이 열악한 문제점이 있었다.

상기 문제를 해결하기 위하여, 종래에는 극성 재료에 대한 친화성을 높이기 위하여, 라디칼 중합을 통하여 폴리올레핀 상에 극성기 함유 단량체를 그래프팅하는 방법을 널리 사용하였다.

나일론과 같은 엔지니어링 플라스틱은 내열성과 강도가 우수하므로, 전기/전자 부품으로 사용된다. 나일론과 같은 엔지니어링 플라스틱은 통상적으로 내충격성이 낮으므로, 종종 올레핀 중합체와 블렌딩하여 내충격성을 향상시키고 있다.

그러나, 폴리올레핀은 분자내에 극성기가 없어 극성 수지와와의 상용성이 낮으므로, 종래에는 극성 수지와와의 상용성을 향상시키기 위하여 폴레올레핀 상에 극성 단량체를 그래프팅하는 방법을 널리 사용하였다.

그러나 이 방법은 그래프트 반응 도중에 폴리올레핀의 분자내 가교 및 분자쇄의 절단이 일어나서, 그래프트 중합체와 극성 수지의 점도 조화가 곤란하였고, 또한 종종 만족할만한 상용성이 얻어지지 않았다. 또한 분자내 가교에 의해 생성된 겔 성분 또는 분자쇄의 절단에 의하여 생성된 이물질(다이의 리프에 부착된 이물질)로 인하여 성형품의 외관이 불량해질 가능성이 있었다.

특개평 2-259012, 특개평 2-259012, 특개평 3-51510, 특개평 3-51511 및 특개평 4-177403에는 α -올레핀과 극성기 함유 단량체를 Ti 촉매 또는 V 촉매를 사용하여 공중합하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법에 의하면, 분자내 가교와 분자쇄의 절단은 거의 일어나지 않으나, 이들 중합 촉매를 사용하여 생성되는 공중합체는 분자량 분포가 넓거나 또는 전위(inversion)율이 높은 등 분자 구조가 균일하지 않았다. 이 때문에, 공중합체와 극성재료 사이의 계면 쪽으로 극성기의 배향이 만족스럽지 않아서 극성 재료와의 접착 특성과 이와 함께 상용성이 충분하지 않을 가능성이 있다. 조성물로서 사용하는 경우에는, 그래프트 공중합체를 상당량 첨가하지 않으면 접착 특성과 상용성의 효과가 나타나지 않는다.

표면 친수성과 대전 방지성을 향상시키기 위하여, 상기 폴리올레핀에 저분자량 계면 활성제를 소량 첨가하는 방법과 이 혼합물을 성형하는 방법이 사용되었다. 그러나 이 방법에서는 첨가된 계면 활성제가 표면 밖으로 스며 나와서, 성형 후에, 필름 표면이 종종 백화되는 문제가 있다. 표면 밖으로 스며나온 계면 활성제는 표면에 부착된 수적(water droplet)과 함께 흘러내리므로, 계면 활성제에 의한 효과는 지속되지 않는 문제가 일어날 수 있다.

본 발명자들은 상기 문제점을 연구하였다. 그 결과, 본 발명자들은 특정 분자 구조를 갖는 공중합체와 이 공중합체를 함유하는 조성물은 극성 수지와와의 상용성이 우수하고 또한 극성 수지 및 금속과의 접착성이 우수함을 알아냈으며, 또한 본 발명자들은 이 공중합체 및 이 조성물은 표면 친수성과 대전 방지성이 우수함을 알아냈다. 또한, 본 발명자들은 이 중합체 및 이 조성물은 각종의 용도로 적절하게 적용할 수 있음을 알아냈다.

에틸렌 단독중합체, 에틸렌/ α -올레핀 공중합체, 프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌/ α -올레핀 공중합체와 같은 올레핀 중합체를 제조하는 종래의 방법으로는, 마그네슘, 할로겐 및 전자 공여체를 함유하는 고체상 티탄 촉매 성분과 유기 알루미늄 화합물로 된 티탄 촉매, 또는 바나듐 화합물과 유기 알루미늄 화합물로 된 바나듐 촉매의 존재하에서 올레핀을 중합하는 방법이 알려져 있다. 상기 촉매를 사용하여 극성 단량체를 공중합하는 경우, 분자량 분포 또는 조성물 분포가 넓고 중합 활성이 낮은 문제가 존재한다. 특개평 2-259012, 특개평 3-51510, 특개평 3-51511 및 특개평 4-177403에 개시되어 있는 바와 같이, 올레핀과 극성기 함유 단량체를 지글러 촉매를 사용하여 공중합하여 극성기 함유 폴리올레핀을 제조하는 경우에는 지온에서만 중합이 이루어지므로, 이 방법은 활성이 낮은 문제가 있다. 올레핀은 통상 지르코늄과 같은 전이 금속 화합물과 유기알루미늄 옥시 화합물(알루미늄산)로 된 메탈로센 촉매의 존재하에서 중합함이 알려져 있다. 또한, 상기 메탈로센 촉매를 사용하면, 고분자량의 올레핀 중합체가 고활성으로 얻어지고, 또한 생성되는 올레핀 중합체는 분자량 분포가 좁고 조성 분포가 좁음이 알려져 있다.

극성기를 함유하는 폴리올레핀을 제조하는 방법으로는 메탈로센 촉매를 사용하는 방법도 알려져 있다. 예를 들어, OH기 함유 올레핀의 중합은 Macromolecules, 28, 5351(1995), Macromolecules, 29, 5255(1996), 및 Polymer Preprints, Japan, 49(2), 215(2000)에 기재된 바와 같이, 비가교 시클로펜타디에닐기, 가교 또는 비가교 비스인데닐기, 또는 에틸렌가교 비치환 인데닐기/플루오레닐기의 리간드를 갖는 메탈로센 화합물을 사용하여 행함이 공지되어 있다.

극성기로서 NR_2 (R:알킬기)을 갖는 올레핀의 중합은 Macromolecules, 31, 2019(1998)과 Macromolecules, 32, 14(1999)에 기재된 바와 같이, 비가교 시클로펜타디에닐기, 가교 또는 비가교 비스인데닐기, 또는 가교 비치환 인데닐기/시클로펜타디에닐기의 리간드를 갖는 메탈로센 화합물을 사용하여 행함이 공지되어 있다.

상기 메탈로센 화합물 이외에 유기 금속 화합물을 사용하는 방법도 Science, 287, 460(2000), OCOP2000(Oslo), 및 Books of Abstracts(C.W. Chien)에 기재되어 있는 바와 같이, 널리 공지되어 있다. 그러나 이들 방법은 중합 활성이 매우 낮은 단점이 있다.

이 때문에, 보호기에 의해 극성기의 보호가 행하여지고 있다. 보호 방법은 예를 들어 Macromolecules, 31, 2019(1998), J.A.M. Chem. Soc., 114, 9679(1992), Polymer Preprints, Japan, 49(2), 209(2000) 및 Polymer Preprints, Japan, 49(2), 209(2000)에 기재되어 있다.

그러나, 상기 방법에서는 보호기를 도입하고, 반응 후에, 이 보호기를 제거하여야 하므로, 공정이 복잡해진다.

이와 같은 상황에서, 본 발명자들은 연구하여, 극성기를 함유하는 올레핀 중합체를 라디칼 중합 또는 지글러 중합 촉매를 사용하지 않고, 시클로펜타디에닐기 또는 다른 특수 리간드가 도입된 전이 금속 촉매의 존재하에서 올레핀과 극성기 함유 단량체를 공중합함으로써 고중합 활성으로 제조할 수 있음을 알아냈다. 이러한 발견을 기초하여, 본 발명이 완성되었다.

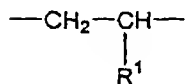
중합체쇄의 일단에만 또는 주쇄의 내부 및 주쇄의 일단에 극성기를 선택적으로 도입하는 방법은 종래에는 알려지지 않았다. 그 후, 본 발명자들은 중합체쇄의 일단에만 또는 주쇄의 내부 및 주쇄의 일단에 극성기를 선택적으로 도입하는 방법을 알아내서, 본 발명을 완성하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

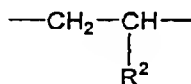
본 발명의 목적은 금속 또는 극성 수지와와의 접착성이 우수하고 또한 상용성이 우수한 극성기 함유 올레핀 공중합체, 이 공중합체의 제조 방법, 이 공중합체를 함유하는 열가소성 수지 조성물 및 그 용도를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

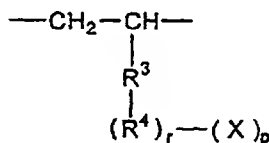
본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제1 태양은 하기식(1)으로 표시되는 구성 단위, 하기식(2)으로 표시되는 구성 단위 및 하기식(3)으로 표시되는 구성 단위로 되는 공중합체이며, 이 공중합체는 분자량 분포(Mw/Mn)가 3 이하이고, ^{13}C -NMR 스펙트럼으로부터 구한 $T_{\alpha\beta}$ 와 $T_{\alpha\alpha} + T_{\alpha\beta}$ 의 강도비($T_{\alpha\beta} / (T_{\alpha\alpha} + T_{\alpha\beta})$)가 1.0 이하이다:



... (1)



... (2)



... (3)

식 중 R^1 과 R^2 는 같거나 달라도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1~18의 직쇄 또는 분기된 지방족 탄화수소기이며; R^3 은 탄화수소기이고; R^4 는 헤테로 원자 또는 헤테로 원자를 함유하는 기이며; r 은 0 또는 1이고; X 는 알콕시, 페닐옥시, 카복실산기, 카복실산 에스테르기, 산무수물기, 아미노기, 아미드기, 에폭시기 및 머캄토기로부터 선택한 극성기이고; p 는 1~3의 정수이고; p 가 2 또는 3일 경우, 각각의 X 는 같거나 달라도 좋고, 이 때 r 이 0이면, X 는 R^3 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있고, r 이 1이면, X 는 R^4 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있다.

본 발명에서, 상기식(3)으로 표시되는 구성 단위내의 R^3 은 탄소수 11 이상의 탄화수소기가 바람직하다.

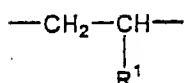
본 발명에서, 상기식(3)으로 표시되는 구성 단위내의 X 는 페닐옥시, 카복실산 에스테르기, 산무수물기, 아미노기, 아미드기, 에폭시기 및 머캄토기로부터 선택한 극성기가 바람직하다.

본 발명에서, 상기식(1)으로 표시되는 구성 단위내의 R^1 과 상기식(2)으로 표시되는 구성 단위내의 R^2 는 각각 탄소수 2 이상, 바람직하게는 탄소수 2~18의 탄화수소기이고, X선 회절기로 측정된 상기 공중합체의 결정화도는 10% 이상인 것이 바람직하다.

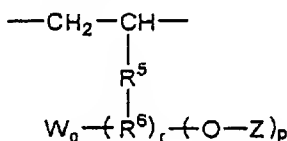
본 발명에서, 상기식(1)으로 표시되는 구성 단위내의 R^1 과 상기식(2)으로 표시되는 구성 단위내의 R^2 는 각각 탄소수 2 이상, 바람직하게는 탄소수 2~18의 탄화수소기이고, X선 회절기로 측정된 상기 공중합체의 결정화도는 바람직하게는 10% 미만이 바람직하다.

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제2 태양은 하기식(1)으로 표시되는 구성 단위와 하기식(4)으로 표시되는 구성 단위 및 필요에 따라서 하기식(5)으로 표시되는 구성 단위로 된 분기형 공중합체이며, 이 공중합체는 분자량 분포(Mw/Mn)가 3 이하이고, ^{13}C -NMR 스펙트럼으로부터 구한 $T_{\alpha\beta}$ 와 $T_{\alpha\alpha}$

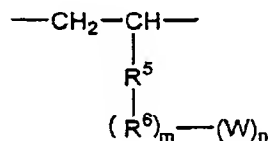
$+T_{\alpha\beta}$ 의 강도비($T_{\alpha\beta} / (T_{\alpha\alpha} + T_{\alpha\beta})$)가 1.0 이하이다:



... (1)



... (4)



... (5)

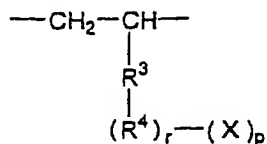
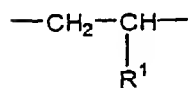
식 중 R^1 은 수소 원자 또는 탄소수 1~18의 직쇄 또는 분기된 지방족 탄화수소기이며; R^5 는 탄화수소기이고; R^6 는 헤테로 원자 또는 헤테로 원자를 함유하는 기이며; r 은 0 또는 1이고; Z 은 음이온 중합, 개환 중합 및 중축합 중 어느 하나에 의하여 얻어진 중합체 세그먼트이며; W 는 하이드록시기 또는 에폭시기이고; p 는 1~3의 정수이고, q 는 0, 1, 또는 2이고, $p+q \leq 3$ 이고; p 가 2 또는 3일 경우, 각각의 O---Z 은 같거나 달라도 좋고, 이 때, r 이 0이면, O---Z 은 R^5 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있고, r 이 1이면, O---Z 은 R^6 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있으며; q 가 2일 경우, 각각의 W 는 같거나 달라도 좋고, 이 때, r 이 0이면, W 는 R^5 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있고, r 이 1이면, W 는 R^6 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있으며; $p \geq 1$ 이고 $q \geq 1$ 인 경우, r 이 0이면, W 와 O---Z 은 R^5 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있으며, r 이 1이면, W 와 O---Z 은 R^6 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있으며; m 은 0 또는 1이고; n 은 1~3의 정수이고; n 이 2 또는 3일 때, 각각의 W 는 같거나 달라도 좋고, 이 때, m 이 0이면, W 는 R^6 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있으며, m 이 1이면, W 는 R^7 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있다.

본 발명에서는 상기식(4)에서, r 이 0이고 Z 가 음이온 중합에 의하여 얻어진 중합체 세그먼트인 것이 바람직하다.

본 발명에서는 상기식(4)에서 Z 가 개환 중합 또는 중축합에 의하여 얻어진 중합체 세그먼트인 것이 바람직하다.

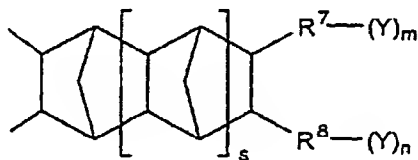
본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제3 태양은 하기식(1)으로 표시되는 구성 단위와 하기식(6)으로 표시되는 구성 단위 및 필요에 따라서 하기식(3)으로 표시되는 구성 단위로 된 공중합체이며, 이 공중합체는 분자량 분포(Mw/Mn)가 3 이하이고, ^{13}C -NMR 스펙트럼으로부터 구한 $T_{\alpha\beta}$ 와 $T_{\alpha\alpha} + T$

$\alpha\beta$ 의 강도비($T_{\alpha\beta} / (T_{\alpha\alpha} + T_{\alpha\beta})$)가 1.0 이하이다:



... (1)

... (3)



... (6)

식 중 R^1 은 수소 원자 또는 탄소수 1~18의 직쇄 또는 분기된 지방족 탄화수소기이며; R^3 은 탄화수소기이고; R^4 은 헤테로 원자 또는 헤테로 원자를 함유하는 기이며; R^7 은 직접 결합 또는 탄소수 1 이상의 지방족 탄화수소기이고; R^8 은 수소원자, 직접 결합 또는 탄소수 1 이상의 지방족 탄화수소기이고; Y 는 O 및/또는 N을 함유하는 극성기이고; m 과 n 은 각각 0~2의 정수이고, $m+n$ 은 0이 아니고; s 는 0 또는 1이고; r 은 0 또는 1이고; X 는 알콜성 하이드록시기, 페놀성 하이드록시기, 카복실산기, 카복실산 에스테르기, 산무수물기, 아미노기, 아마이드기, 에폭시기 및 머캅토기로부터 선택한 극성기이고; p 는 1~3의 정수이고; p 가 2 또는 3일 경우, 각각의 X 는 같거나 달라도 좋고, 이 때 r 이 0이면, X 는 R^4 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있고, r 이 1이면, X 는 R^4 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있다.

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체를 제조하는 방법의 제1 태양은

(A) 주기율표 제3족(란타노이드 및 악티노이드를 포함함) 내지 10족으로부터 선택하는 천이 금속의 화합물과,

(B) (B-1) 유기 알루미늄 옥시화합물,

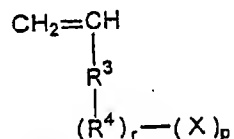
(B-2) 상기 화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및

(B-3) 유기 알루미늄 화합물;

으로부터 선택하는 적어도 하나의 화합물

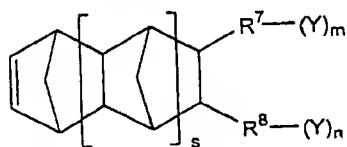
로 되는 촉매의 존재하에서,

탄소수 2~20의 α -올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 α -올레핀과, 하기식(7)으로 표시되는 극성기 함유 단량체와 하기식(8)으로 표시되는 극성기 함유 단량체로부터 선택한 적어도 하나의 극성기 함유 단량체를 공중합하는 것이다;



... (7)

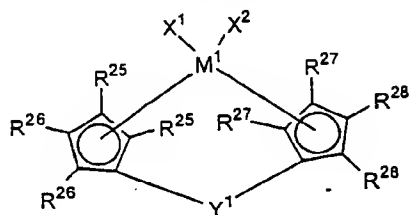
식 중, R^3 은 탄화수소기이고; R^4 은 헤테로 원자 또는 헤테로 원자를 함유하는 기이며; r 은 0 또는 1이고; X 는 알콜성 하이드록시기, 페놀성 하이드록시기, 카복실산기, 카복실산 에스테르기, 산무수물기, 아미노기, 아마이드기, 에폭시기 및 머캅토기로부터 선택한 극성기이고; p 는 1~3의 정수이고; p 가 2 또는 3일 경우, 각각의 X 는 같거나 달라도 좋고, 이 때 r 이 0이면, X 는 R^3 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있고, r 이 1이면, X 는 R^4 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있으며;



... (8)

식 중 R^7 은 직접 결합 또는 탄소수 1 이상의 지방족 탄화수소기이고; R^8 은 수소원자, 직접 결합 또는 탄소수 1 이상의 지방족 탄화수소기이고; Y 는 O 및/또는 N을 함유하는 극성기이고; m 과 n 은 각각 0~2의 정수이고, $m+n$ 은 0이 아니고; s 는 0 또는 1이다.

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체를 제조하는 방법의 제1 태양에서, 상기 천이 금속 화합물(A)은 하기식(11), (12), (13), (14), (15) 및 (16) 중 어느 하나로 표시되고 또한 상기 극성기 함유 단량체는 X 가 $-\text{OH}$ 또는 아미노기인 상기식(7)의 극성기 함유 단량체인 것이 바람직하다.

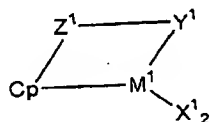


... (11)

식중, M^1 은 주기율표 제4족의 천이 금속 원자이고; R^{25} , R^{26} , R^{27}

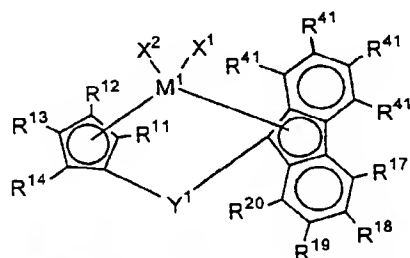
및 R^{28} 은 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 수소원자, 질소 함유기, 인 함유기, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리온 함유기 또는 할로겐 원자이며; R^{25} , R^{26} , R^{27} 및 R^{28} 로 나타내는 기들중에서, 서로 인접

하는 기들은 서로 결합하여 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 좋고; X^1 과 X^2 는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각은 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기, 수소 원자 또는 할로겐 원자이고; Y^1 은 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 2가의 할로겐화 탄화수소기, 2가의 실리콘 함유기, 2가의 게르마늄 함유기, 2가의 주석 함유기, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -Ge-, -Sn-, -NR²¹-, -P(R²¹)-, -P(O)(R²¹)-, -BR²¹- 또는 -AlR²¹- (각 R²¹ 은 서로 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 질소 원자에 1개 또는 2개의 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합된 질소 화합물의 잔기)이다.



... (12)

식 중, M¹은 주기율표 제4족으로부터 선택하는 전이 금속 원자이고; Cp는 M¹에 π 결합되어 있는 시클로펜타디에닐기 또는 그 유도체이고; Z¹은 산소 원자, 황 원자, 붕소 원자 또는 주기율표 제14족의 원소를 함유하는 리간드이고; Y¹은 질소 원자, 인 원자, 산소 원자 및 황 원자로부터 선택한 원자를 함유하는 리간드이고; X¹은 서로 같거나 달라도 좋고, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 20 이하이고 또한 하나 이상의 2중 결합을 가져도 좋은 탄화수소기, 실리콘 원자 20개 이하의 실릴기, 게르마늄 원자 20개 이하의 게르릴기 또는 붕소 원자 20개 이하의 보로닐기이다.



... (13)

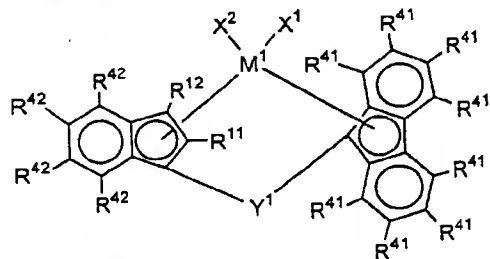
식 중, M¹은 주기율표 제4족의 전이 금속 원자이고; R¹¹ ~ R¹⁴, R¹⁷

~R²⁰, 및 R⁴¹은 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 탄소수 1~40의 탄화수소기, 탄소수 1~40의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 또는 할로겐 원자 또는 수소 원자이며; R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁷, R¹⁸

, R¹⁹, R²⁰ 및 R⁴¹로 나타내는 기들중에서, 서로 인접하는 기들은 서로 결합하여 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 좋고(단, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁷, R¹⁸

, R¹⁹, R²⁰ 및 R⁴¹ 모두가 수소 원자인 경우, 또는 R¹² 또는 R¹³이 t-부틸기이고 나머지 R¹¹, R¹², R¹³

, R¹⁴, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ 및 R⁴¹이 수소 원자인 경우는 제외); X¹과 X²는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각은 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기, 수소 원자 또는 할로겐 원자이고; Y¹은 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 2가의 할로겐화 탄화수소기, 2가의 실리콘 함유기, 2가의 게르마늄 함유기, 2가의 주석 함유기, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -Ge-, -Sn-, -NR²¹-, -P(R²¹)-, -P(O)(R²¹)-, -BR²¹- 또는 -AlR²¹- (각 R²¹은 서로 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 질소 원자에 1개 또는 2개의 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합된 질소 화합물의 잔기)이다;

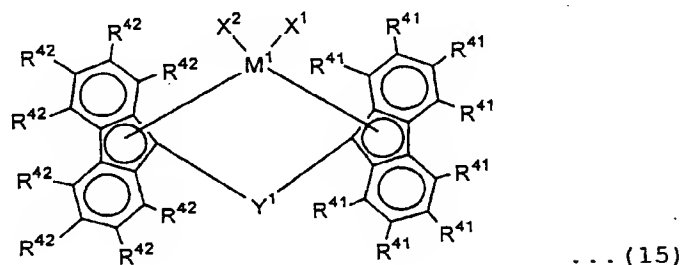


... (14)

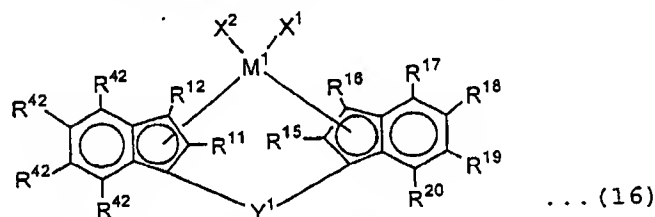
식 중, M¹은 주기율표 제4족의 전이 금속 원자이고; R¹¹, R¹², R⁴¹

및 R⁴²는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 탄소수 1~40의 탄화수소기, 탄소수 1~40의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 또는 할로겐 원자 또는 수소 원자이며; R¹¹, R¹², R⁴¹ 및 R⁴²로 나타내는 기들중에서, 서로 인접하는 기들은 서로 결합하여 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 좋고; X¹과 X²는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각은 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기, 수소 원자 또는 할로겐 원자이고; Y¹은 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기(R¹¹, R¹², R⁴¹ 및 R⁴² 모두가 수소 원자인 경우, Y¹은 에틸렌이 아님), 탄소수 1~20의 2가의 할로겐화 탄화수소기, 2가의 실리콘 함유기, 2가의 게르마늄 함유기, 2가의 주석 함유기, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -Ge-, -Sn-, -NR²¹-, -P(R²¹)-, -P(O)(R²¹)-, -BR²¹

- 또는 -AlR²¹- (각 R²¹은 서로 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 질소 원자에 1개 또는 2개의 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합된 질소 화합물의 잔기)이다;



식 중, M^1 은 주기율표 제4족의 전이 금속 원자이고; R^{41} 과 R^{42} 는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 탄소수 1~40의 탄화수소기, 탄소수 1~40의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 또는 할로겐 원자 또는 수소 원자이며; R^{41} 과 R^{42} 로 나타내는 기들 중에서, 서로 인접하는 기들은 서로 결합하여 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 좋고; X^1 과 X^2 는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각은 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기, 수소 원자 또는 할로겐 원자이고; Y^1 은 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 2가의 할로겐화 탄화수소기, 2가의 실리콘 함유기, 2가의 게르마늄 함유기, 2가의 주석 함유기, $-O-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-NR^{21}-$, $-P(R^{21})-$, $-P(O)(R^{21})-$, $-BR^{21}-$ 또는 $-AlR^{21}-$ (각 R^{21} 은 서로 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 질소 원자에 1개 또는 2개의 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합된 질소 화합물의 잔기)이다;



식 중, M^1 은 주기율표 제4족의 전이 금속 원자이고; R^{11} , R^{12} , R^{15}

$-R^{40}$ 및 R^{42} 는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 탄소수 1~40의 탄화수소기, 탄소수 1~40의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 또는 할로겐 원자 또는 수소 원자이며; R^{11} , R^{12} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18}

, R^{19} , R^{20} 및 R^{42} 로 나타내는 기들 중에서, 서로 인접하는 기들은 서로 결합하여 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 좋고; X^1 과 X^2 는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각은 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기, 수소 원자 또는 할로겐 원자이고; Y^1 은 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기(R^{11} , R^{12}

, R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} 및 R

42 모두가 수소 원자인 경우, Y^1 은 에틸렌이 아님), 탄소수 1~20의 2가의 할로겐화 탄화수소기, 2가의 실리콘 함유기, 2가의 게르마늄 함유기, 2가의 주석 함유기, $-O-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-NR^{21}-$, $-P(R^{21})-$, $-P(O)(R^{21})-$, $-BR^{21}-$ 또는 $-AlR^{21}-$ (각 R^{21} 은 서로 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 질소 원자에 1개 또는 2개의 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합된 질소 화합물의 잔기)이다.

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체를 제조하는 방법의 제1 태양에서, 상기 전이 금속 화합물(A)은 상기식(11),(12),(13),(14),(15) 및 (16) 중 어느 하나로 표시되고 또한 상기 극성기 함유 단량체는 X가 $-NR^1R^2$ (R^1 와 R^2 는 같거나 달라도 좋고, 각각 수소 원자 또는 알킬기임)인 상기식(7)의 극성기 함유 단량체인 것이 바람직하다.

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체를 제조하는 방법의 제2 태양은

(A) 주기율표 제3족(란타노이드 및 악티노이드를 포함함) 내지 10족으로부터 선택한 전이 금속의 화합물과,

(B) (B-1) 유기 알루미늄 옥시화합물,

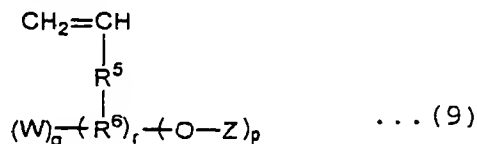
(B-2) 상기 화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및

(B-3) 유기 알루미늄 화합물;

로부터 선택하는 적어도 하나의 화합물

로 되는 촉매의 존재하에서,

탄소수 2~20의 α -올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 α -올레핀과, 하기식(7)으로 표시되는 극성기 함유 단량체, 하기식(8)으로 표시되는 극성기 함유 단량체 및 하기식(9)으로 표시되는 거대 단량체로부터 선택한 적어도 하나의 극성기 함유 단량체를 공중합하는 것이다;



식 중, R^5 는 탄화수소기이고; R^6 는 헤테로 원자 또는 헤테로 원자를 함유하는 기이며; r 은 0 또는 1이고; Z 은 음이온 중합, 개환 중합 및 중축합 중 어느 하나에 의하여 얻어진 중합체 세그먼트이며; W 는 하이드록시기 또는 에폭시기이고; p 는 1~3의 정수이고, q 는 0, 1, 또는 2이고, $p+q \leq 3$ 이고; p 가 2 또는 3일 경우, 각각의 $-\text{O}-\text{Z}$ 은 같거나 달라도 좋고, 이 때, r 이 0이면, $-\text{O}-\text{Z}$ 은 R^5 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있고, r 이 1이면, $-\text{O}-\text{Z}$ 은 R^6 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있으며; q 가 2일 경우, 각각의 W 는 같거나 달라도 좋고, 이 때, r 이 0이면, W 는 R^5 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있고, r 이 1이면, W 는 R^6 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있으며; $p \geq 1$ 이고 $q \geq 1$ 인 경우, r 이 0이면, W 와 $-\text{O}-\text{Z}$ 은 R^5 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있으며, r 이 1이면, W 와 $-\text{O}-\text{Z}$ 은 R^6 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있다.

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체를 제조하는 방법의 제3 태양은

(A) 주기율표 제3족(란타노이드 및 악티노이드를 포함함) 내지 10족으로부터 선택한 전이 금속의 화합물과,

(B) (B-1) 유기 알루미늄 옥시화합물,

(B-2) 상기 화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및

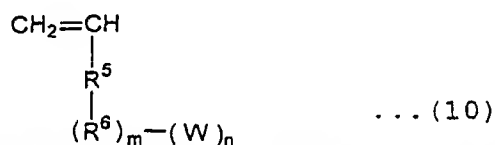
(B-3) 유기 알루미늄 화합물;

로부터 선택하는 적어도 하나의 화합물

로 되는 촉매의 존재하에서,

탄소수 2~20의 α -올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 α -올레핀과, 하기식(10)으로 표시되는 극성기 함유 단량체, 및 필요에 따라서 하기식(8)으로 표시되는 극성기 함유 단량체를 공중합한 후에,

다음 공정(i)과 (ii) 중 어느 하나를 행하는 것으로 된다:



식 중, R^5 는 탄화수소기이고; R^6 는 헤테로 원자 또는 헤테로 원자를 함유하는 기이며; m 은 0 또는 1 이고; W 는 하이드록시기 또는 에폭시기이고; n 은 1~3의 정수이고; n 이 2 또는 3일 때, 각각의 W 는 같거나 달라도 좋고, 이 때, m 이 0이면, W 는 R^5 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있으며, m 이 1이면, W 는 R^6 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있음;

(i) 공중합된 극성기 함유 단량체의 W 부분으로부터, 음이온 중합, 개환 중합 또는 중축합에 의하여 Z 부분을 형성하며;

(ii) 공중합된 극성기 함유 단량체의 W 부분을 음이온 중합, 개환 중합 또는 중축합에 의하여 얻어진 중합체의 말단 관능기와 반응시킨다.

본 발명에 의한 열가소성 수지 조성물은 극성기 함유 올레핀 공중합체를 함유한다.

본 발명에 의한 점착성 수지는 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 상기 열가소성 수지 조성물로 된다.

본 발명에 의한 상용화제는 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 상기 열가소성 수지 조성물로 된다.

본 발명에 의한 수지 개질제는 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 상기 열가소성 수지 조성물로 된다.

본 발명에 의한 충전제 분산체는 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 상기 열가소성 수지 조성물로 된다.

본 발명에 의한 분산제 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 상기 열가소성 수지 조성물로 된다.

본 발명에 의한 필름 또는 시트는 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 상기 열가소성 수지 조성물로 된다.

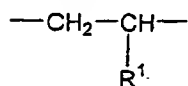
발명의 상세한 설명

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체, 이 공중합체의 제조 방법, 이 공중합체를 함유하는 열가소성 수지 조성물 및 이들의 용도에 대하여 아래에 상세히 설명한다.

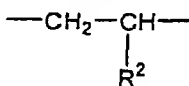
극성기 함유 올레핀 공중합체

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제1 태양은

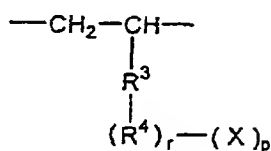
하기식(1)으로 표시되는 구성 단위("구성 단위(1)"이라고도 함), 하기식(2)으로 표시되는 구성 단위("구성 단위(2)"이라고도 함) 및 하기식(3)으로 표시되는 구성 단위("구성 단위(3)"이라고도 함)로 된다.



... (1)



... (2)



... (3)

상기식에서, R^1 과 R^2 는 같거나 달라도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1~18의 직쇄 또는 분기된 지방족 탄화수소기이다.

탄소수 1~18의 직쇄 또는 분기된 지방족 탄화수소기의 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 2-메틸프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 1,1-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, 펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 1-에틸-1-메틸프로필, 1,1-디에틸프로필, 2-에틸헥실, 옥틸, 데실 및 도데실을 들 수 있다. 이들 중에서, 탄소수 1~10의 탄화수소기가 바람직하며, 탄소수 1~6의 탄화수소기가 특히 바람직하다.

R^3 은 포화 또는 불포화 탄화수소기, 지환족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이다.

포화 또는 불포화 탄화수소기의 예는 탄소수 1~20의 직쇄 또는 분기된 탄화수소기이며, 그 예로는 메틸렌, 에틸렌, 트리메틸렌, 메틸에틸렌, 테트라메틸렌, 메틸트리메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 헵타메틸렌, 옥타메틸렌, 노나메틸렌, 데카메틸렌, 운데카메틸렌, 도데카메틸렌, 테트라데카메틸렌, 펜타데카메틸렌, 헥사데카메틸렌, 헵타데카메틸렌, 옥타데카메틸렌, 노나데카메틸렌 및 에이코사메틸렌을 들 수 있다.

지환족 탄화수소기는 구조의 일부로서 지환 구조를 갖고 탄소수가 3~20인 기가 바람직하며, 그 예로는 시클로프로필렌, 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌 및 시클로옥틸렌을 들 수 있다.

방향족 탄화수소기는 구조의 일부로서 방향환을 갖고 탄소수가 6~20인 기가 바람직하며, 그 예로는 -Ph-, -Ph-CH₂-, -Ph-(CH₂)₂-, -Ph-(CH₂)₃-, -Ph-(CH₂)₄-를 들 수 있다.

R^3 -, -Ph-(CH₂)₆-, -Ph-(CH₂)₁₀-, -Ph-(CH₂)₁₁-, -Ph-(CH₂)₁₂-, 및 -Ph-(CH₂)₁₄-를 들 수 있다.

r이 1이고 R^4 가 R^3 에 결합되는 경우, R^3 의 가수는 2이다, r이 0이고 p개의 각 X가 R^3 에 결합되는 경우, R^3 의 가수는 p+1이다.

R^4 는 헤테로 원자 또는 헤테로 원자를 함유하는 기이다.

헤테로 원자는 예를 들어 산소 원자, 질소 원자 또는 황 원자이며, 바람직하게는 산소 원자 또는 질소 원자이다.

헤테로 원자를 함유하는 기는 예를 들어, 산소 원자, 질소 원자 또는 황 원자를 함유하는 기이며, 이들의 예로는 -O-, -C(=O)-, -C(=O)O-, -OC(=O)-, -C(=O)NH-, -NH-, -N-, -S-, 및 이들 기를 함유하는 지방족, 지환족 또는 방향족 탄화수소기를 들 수 있다.

구체적으로, 후술한 극성기 함유 단량체에 대하여 예시한 구조들을 들 수 있다.

R^4 내의 헤테로 원자 또는 상기 헤테로 원자에 결합되어 있는 탄소 원자는 R^3 에 결합되는 것이 바람직하며, 이런 구조의 예로는 - R^3 -O-R-X, - R^3 -C(=O)-R-X, - R^3 -C(=O)O-R-X, - R^3 -OC(=O)O-R-X, - R^3 -C(=O)NH-R-X 및 - R^3 -S-R-X(R은 메틸렌, 페닐렌 또는 시클로헥실렌임)을 들 수 있다.

R^4 가 탄소 원자를 함유하는 경우, R^4 를 형성하는 탄소수는 바람직하게는 1~20, 더욱 바람직하게는 1~10, 특히 바람직하게는 1~5이다.

r은 0 또는 1이다. r이 0인 경우, X는 R^3 을 형성하는 임의의 탄소 원자에 결합된다. r이 1인 경우, X는 R^4 를 형성하는 임의의 탄소 원자에 결합된다.

X는 알콜성 하이드록시기, 페놀성 하이드록시기, 카복실산기, 카복실산 에스테르기, 산무수물기, 아미노기(1차, 2차 및 3차), 아마이드기, 에폭시기 및 머캅토기로부터 선택한 극성기이다.

X가 알콜성 하이드록시기일 경우, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 코팅성, 표면 친수성(방당성), 대전 방지성, 극성 수지(우레탄 수지, 에폭시 수지, 등)와의 접착성, 충전제 분산성, 습기 흡습성, 가스 차단성(항량이 높을 경우), 수분 흡습성(알콜성 하이드록시기의 항량이 높을 경우), 물 분산성 및 내유성(알콜성 하이드록시기의 항량이 높은 경우)이 우수하다.

X가 페놀성 하이드록시기인 경우, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 극성 수지(방향족 중합체, 페놀성 수지, 등)와의 접착성과 극성 수지(방향족 중합체, 페놀성 수지, 등)와의 상용성이 우수하다.

X가 카복실기인 경우, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 금속과의 접착성, 물 분산성(특히 금속염의 경우), 안료 분산성, 충전제 분산성 및 내유성(카복실기의 항량이 높을 경우)이 우수하다.

X가 카복실산 에스테르기인 경우, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 극성 수지(나일론, EVOH 등)와의 접착성, 극성 수지(나일론, EVOH 등)와의 상용성 및 표면 친수성이 우수하다.

X가 에폭시기인 경우, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 금속과의 접착성, 극성 수지(폴리에스테르, 에폭시 수지, 나일론, EVOH, 우레아 수지 등)와의 상용성, 안료 분산성 및 코팅성이 우수하다.

X가 산무수물인 경우, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 금속과의 접착성, 극성 수지(나일론, EVOH, 폴리에스테르 등)와의 접착성, 극성 수지(나일론, EVOH, 폴리에스테르 등)와의 상용성, 안료 분산성, 충전제 분산성 및 물 분산성(특히 금속염의 경우)이 우수하다.

X가 아미노기인 경우, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 극성수지(에폭시 수지, 폴리케톤, 폴리우레탄 등)와의 접착성, 코팅성, 항균성(암모늄염의 경우), 이온교환성(암모늄염의 경우), 표면 친수성(특히 암모늄염의 경우), 대전 방지성(특히 암모늄염의 경우), 안료 분산성 및 충전제 분산성(특히 암모늄염의 경우)이 우수하다.

X가 아미드기인 경우, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 폴리아미드와의 접착성 및 폴리아미드와의 상용성이 우수하다.

X가 머캅토기인 경우, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 Fe, Cu, Co, Ni, Cd 및 Zn과 같은 후주기 천이 금속과의 접착성, 폴리아미드 및 폴리에스테르와의 상용성, 및 폴리아미드 및 폴리에스테르와의 접착성이 우수하다.

p는 1~3의 정수이고, p가 2 또는 3일 경우, 각각의 X는 같거나 달라도 좋다. p가 2 또는 3이고 r이 0이면, X는 R³의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있고, p가 2 또는 3이고 r이 1이면, X는 R⁴의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있다.

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체에서, 구성 단위(1), 구성 단위(2) 및 구성 단위(3)은 통상 랜덤하게 결합한다.

공중합체의 조성

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체에서, 구성 단위(1)과 구성 단위(2)의 합계량과 구성 단위(3) 사이의 몰비((1)+(2):(3))는 통상 99.99:0.01~0.01:99.99, 바람직하게는 99.95:0.05~10:90, 더 바람직하게는 99.9:0.1~30:70이다.

구성 단위(1)과 구성 단위(2) 사이의 몰비((1):(2))는 통상 99.99:0.01~0.01:99.99, 바람직하게는 99:1~1:99, 더 바람직하게는 90:10~10:90이다.

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체는 2종 이상의 구성 단위(1)를 함유할 수 있으며, 2종 이상의 구성 단위(2)를 함유할 수 있으며, 또한 2종 이상의 구성 단위(3)를 함유할 수 있다.

다른 공중합성 성분

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체는 구성 단위(1), 구성 단위(2) 및 구성 단위(3) 이외의 구성 단위들을 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위내에서 함유해도 좋다.

함유할 수 있는 상기 구성 단위의 예로는 상기식(8)으로 표시된 극성기 함유 단량체 이외의 환상 올레핀, 비공액 폴리엔, 하이드록시기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 에폭시기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 방향족 비닐 화합물, 불포화 카복실산 및 이들의 유도체, 비닐 에스테르 화합물, 및 영화비닐로부터 유도된 구성 단위들을 들 수 있다.

이들 구성 단위들을 함유하는 경우, 이들 양은 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체를 구성하는 모든 구성 단위에 대하여 30몰% 이하, 바람직하게는 20몰% 이하, 보다 바람직하게는 10몰% 이하이다.

공중합체의 특성

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은 통상 500~2,000,000, 바람직하게는 800~1,500,000, 더 바람직하게는 1,000~1,300,000이며, 이것의 분자량 분포(Mw/Mn)은 통상 3 이하, 바람직하게는 2.8 이하, 더 바람직하게는 2.7 이하이다.

상기 분자량 분포(Mw/Mn)가 3 이하인 경우에, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 상기 공중합체와 극성 재료 사이의 계면으로 상기 극성기의 배향성이 우수하며 또한 극성 재료와의 접착성과 극성 재료와의 상용성이 우수하다.

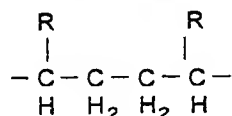
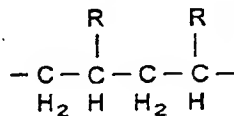
Mw와 Mw/Mn은 GPC(겔 투과 크로마토그래피)를 사용하여 o-디클로로벤젠 용매중 140℃에서 측정하여 얻은 데이터로부터 구하였다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체의 ¹³C-NMR 스펙트럼에서 T_{αβ}와 T_{αα}+T

αβ의 강도비(T_{αβ}/(T_{αα}+T_{αβ}))는 1.0 이하, 바람직하게는 0.8 이하, 더 바람직하게는 0.5 이하이다.

강도비(T_{αβ}/(T_{αα}+T_{αβ}))가 1.0 이하일 경우에, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 상기 공중합체와 극성 재료 사이의 계면으로 상기 극성기의 배향성이 우수하다.

¹³C-NMR 스펙트럼에서 T_{αα}와 T_{αβ}는 각각 탄소수 4 이상의 α-올레핀으로부터 유도된 구성 단위에서 CH₂ 존재의 피크 강도이며, 아래에 나타낸 바와 같이, 이들은 3차 탄소에 대한 위치가 다른 2종의 CH₂를 의미한다.

T_{αα}T_{αβ}

강도비(T_{αβ}/(T_{αα}+T_{αβ}))는 다음 방법으로 구할 수 있다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체의 ¹³C-NMR 스펙트럼은 예를 들어 Japan Electron Optics Laboratory JEOL-GX270 NMR 측정 장치를 사용하여 측정할 수 있다. 67.8MHz, 25℃ 및 표준구(128ppm)로서 d6-벤젠의 조건하에서, 시료 농도 5중량%를 갖는 헥사클로로부타디엔/d6-벤젠(2/1, 부피)의 혼합 용액을 사용하여 측정하였다. 측정된 ¹³C-NMR 스펙트럼을 Lindemann Adams(Analysis Chemistry 43, p. 1245(1971))와 J.C. Randall(Review Macromolecule Chemistry Physics, C28, 201(1989))가 제시한 방법에 따라 해석하여 강도비(T_{αβ}/(T_{αα}+T_{αβ}))를 구한다.

본 발명의 제1 태양에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체의 예로는 다음의 극성기 함유 올레핀 공중합체(I)~(VI)를 들 수 있다.

극성기 함유 올레핀 공중합체(I)

극성기 함유 올레핀 공중합체(I)에서, 상기식(1)에서 R^1 과 상기식(2)에서 R^2 는 같거나 달라도 좋고, 각각 수소 원자 또는 메틸기인 것이 바람직하다. 극성기 함유 올레핀 공중합체(I)에서, 구성 단위(1), 구성 단위(2) 및 구성 단위(3)의 바람직한 조합은 예를 들어, 표1에 나타난 구성 단위(1)의 예로부터 선택한 구성 단위와 표1에 나타난 구성 단위(3)의 예로부터 선택한 구성 단위의 조합이다. 상기 조합의 구체적인 예는 1-A, 1-B, 1-C, 1-D, 1-E, 1-F, 1-G, 1-H, 1-I, 1-J, 1-K, 1-L, 1-M, 2-A, 2-B, 2-C, 2-D, 2-E, 2-F, 2-G, 2-H, 2-I, 2-J, 2-K, 2-L 및 2-M의 조합을 들 수 있다.

상기 조합은 R^1 과 R^2 가 서로 같은 조합이며, 구성 단위(1)은 구성 단위(2)를 포함한다.

상기 조합에 있어서, 숫자는 구성 단위(1)의 예를 나타내고, 알파벳은 구성 단위(3)의 예를 나타낸다.

<표 1>

No.	구성 단위 (1)	No.	구성 단위 (3)
1	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array}$	A	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO-C-C-CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$
2	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	B	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO-C-(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		C	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO-C-(CH}_2\text{)}_6\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		D	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO-C-(CH}_2\text{)}_7\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		E	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO-C-(CH}_2\text{)}_8\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		F	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HOOC-C-C-CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$
		G	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HOOC-C-(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		H	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HOOC-C-(CH}_2\text{)}_6\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		I	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HOOC-C-(CH}_2\text{)}_{10}\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		J	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C-CH-(CH}_2\text{)}_5\text{CH}_2 \end{array}$

		K	
		L	
		M	

본 발명에 의한 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체(I)는 금속 및 극성 수지와 같은 극성 재료와의 접착성과, 상용성 및 유연성이 우수하다.

극성기 함유 올레핀 공중합체(II)

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체(II)에서, 상기식(1)에서 R¹과 상기식(2)에서 R²는 같거나 다르다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체(II)에서, 구성 단위(1), 구성 단위(2) 및 구성 단위(3)의 바람직한 조합은 예를 들어, 표2에 나타난 구성 단위(1) 및 (2)의 예로부터 선택한 구성 단위와 표2에 나타난 구성 단위(3)의 예로부터 선택한 구성 단위의 조합이다. 상기 조합의 구체적인 예는 1-A, 1-B, 1-C, 1-D, 1-E, 1-F, 1-G, 1-H, 1-I, 1-J, 1-K, 1-L, 1-M, 2-A, 2-B, 2-C, 2-D, 2-E, 2-F, 2-G, 2-H, 2-I, 2-J, 2-K, 2-L, 2-M, 3-A, 3-B, 3-C, 3-D, 3-E, 3-F, 3-G, 3-H, 3-I, 3-J, 3-K, 3-L, 3-M, 4-A, 4-B, 4-C, 4-D, 4-E, 4-F, 4-G, 4-H, 4-I, 4-J, 4-K, 4-L, 4-M, 5-A, 5-B, 5-C, 5-D, 5-E, 5-F, 5-G, 5-H, 5-I, 5-J, 5-K, 5-L, 5-M, 6-A, 6-B, 6-C, 6-D, 6-E, 6-F, 6-G, 6-H, 6-I, 6-J, 6-K, 6-L, 6-M, 7-A, 7-B, 7-C, 7-D, 7-E, 7-F, 7-G, 7-H, 7-I, 7-J, 7-K, 7-L 및 1-M의 조합을 들 수 있다.

상기 조합예에서, 숫자는 구성 단위(1) 및 (2)의 예를 나타내고, 알파벳은 구성 단위(3)의 예를 나타낸다.

<표 2>

No.	구성 단위 (1), (2)	No.	구성 단위 (3)
1	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	A	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO---C---C---CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$
2	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---CH}_2 \end{array}$	B	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO---C---(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
3	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---C---C---CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$	C	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO---C---(CH}_2\text{)}_6\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
4	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---C---CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	D	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO---C---(CH}_2\text{)}_7\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
5	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---(CH}_2\text{)}_4\text{CH}_2 \end{array}$	E	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO---C---(CH}_2\text{)}_9\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
6	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---CH}_2 \end{array}$	F	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HOOC---C---C---CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$
7	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---CH}_2 \end{array}$	G	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HOOC---C---(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		H	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HOOC---C---(CH}_2\text{)}_5\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		I	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HOOC---C---(CH}_2\text{)}_{10}\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		J	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C---CH---(CH}_2\text{)}_5\text{CH}_2 \end{array}$

		K	
		L	
		M	

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체(II)는 앞서 언급한 다른 공중합성 성분을 함유하지 않고, 구성 단위(1), 구성 단위(2) 및 구성 단위(3)만으로 형성하는 것이 바람직하다. 특히 X가 알콜성 하이드록시기, 페놀성 하이드록시기 또는 아미노기일 경우, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 구성 단위(1), 구성 단위(2) 및 구성 단위(3)만으로 형성하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명에 의한 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체(II)는 금속 및 극성 수지와 같은 극성 재료와의 접착성과, 상용성 및 유연성이 우수하다.

극성기 함유 올레핀 공중합체(III)

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체(III)에서, 상기식(3)에서 R³은 탄소수 11 이상의 탄화수소기이다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체(III)에서, 구성 단위(1), 구성 단위(2) 및 구성 단위(3)의 바람직한 조합은 예를 들어, 표3에 나타낸 구성 단위(1) 및 (2)의 예로부터 선택한 구성 단위와 표3에 나타낸 구성 단위(3)의 예로부터 선택한 구성 단위의 조합이다. 상기 조합의 구체적인 예는 1-A, 1-B, 1-C, 2-A, 2-B, 2-C, 3-A, 3-B, 3-C, 4-A, 4-B, 4-C, 5-A, 5-B, 5-C, 6-A, 6-B, 6-C, 7-A, 7-B, 7-C, 8-A, 8-B, 8-C, 9-A, 9-B, 9-C, 10-A, 10-B 및 10-C의 조합을 들 수 있다.

표 3에서, 구성 단위(1) 및 (2)의 컬럼에서 구성 단위 1종류의 기재는 R¹과 R²가 서로 같은 것을 의미하며, 구성 단위(1) 및 (2)의 컬럼에서 구성 단위 3종류의 기재는 구성 단위(1) 또는 구성 단위(2)의 2종류를 의미한다.

상기 조합예에서, 숫자는 구성 단위(1) 및 (2)의 예를 나타내고, 알파벳은 구성 단위(3)의 예를 나타낸다.

<표 3>

No.	구성 단위 (1), (2)	No.	구성 단위 (3)
1	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array}$	A	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO---C---(CH}_2\text{)}_9\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
2	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	B	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HOOC---C---(CH}_2\text{)}_{10}\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
3	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---CH}_2 \end{array}$	C	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C---CH}_2 \quad \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{CH---(C---C=C)}_4\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
4	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
5	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---CH}_2 \end{array}$		
6	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---C---C---CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$		
7	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---C---CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
8	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---(CH}_2\text{)}_4\text{CH}_2 \end{array}$		
9	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---CH}_2 \end{array}$		
10	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---CH}_2 \end{array}$		

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체(III)는 앞서 언급한 다른 공중합성 성분을 함유하지 않고, 구성 단위(1), 구성 단위(2) 및 구성 단위(3)만으로 형성하는 것이 바람직하다. 특히 X가 알콜성 하이드록시기, 페놀성 하이드록시기 또는 아미노기일 경우, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 구성 단위(1), 구성 단위(2) 및 구성 단위(3)만으로 형성하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명에 의한 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체(III)는 금속 및 극성 수지와 같은 극성 재료와의 접착성과, 상용성이 우수하다.

극성기 함유 올레핀 공중합체(IV)

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체(IV)에서, 상기식(3)에서 X는 알콜성 하이드록시기, 페놀성 하이드록시기, 카복실산기, 카복실산 에스테르기, 산무수물기, 아미노기, 아미드기, 에폭시기 및 머캅토기로부터 선택한 극성기이다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체(IV)에서, 구성 단위(1), 구성 단위(2) 및 구성 단위(3)의 바람직한 조합은 예를 들어, 표4에 나타난 구성 단위(1)의 예로부터 선택한 구성 단위와 표4에 나타난 구성 단위(3)의 예로부터 선택한 구성 단위의 조합이다. 상기 조합의 구체적인 예는 1-A, 1-B, 1-C, 1-D, 2-A, 2-B, 2-C, 2-D, 3-A, 3-B, 3-C, 3-D, 4-A, 4-B, 4-C, 4-D, 5-A, 5-B, 5-C, 5-D, 6-A, 6-B, 6-C, 6-D, 7-A, 7-B, 7-C, 7-D, 8-A, 8-B, 8-C, 8-D, 9-A, 9-B, 9-C, 9-D, 10-A, 10-B, 10-C 및 10-D의 조합을 들 수 있다.

상기 조합은 R^1 과 R^2 가 서로 같은 조합이며, 구성 단위(1)은 구성 단위(2)를 포함한다.

상기 조합예에서, 숫자는 구성 단위(1)의 예를 나타내고, 알파벳은 구성 단위(3)의 예를 나타낸다.

<표 4>

No.	구성 단위 (1)	No.	구성 단위 (3)
1	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array}$	A	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \text{---CH---}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2$
2	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	B	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \text{---CH}_2\text{---CH---} \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$
3	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---CH}_2 \end{array}$	C	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} \text{---} (\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C})_4 \text{---} \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$
4	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	D	$\text{HO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} (\text{CH}_2)_2 \text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$
5	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---CH}_2 \end{array}$		
6	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---C---C---CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$		
7	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---C---CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
8	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2 \end{array}$		
9	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---CH}_2 \end{array}$		
10	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---CH}_2 \end{array}$		

본 발명에 의한 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체(IV)는 금속 및 극성 수지와 같은 극성 재료와의 접착성과, 상용성이 우수하다.

극성기 함유 올레핀 공중합체(V)

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체(V)에서, 상기식(1)에서의 R^1 과 상기식(2)에서의 R^2 는 각각 탄소수 2이상, 바람직하게는 탄소수 2~18의 탄화수소기이며, X선 회절기로 측정한 상기 공중합체의 결정화도는 10% 이상, 바람직하게는 15~80%, 더 바람직하게는 20~70%이다.

상기 결정화도는 X선 회절기(S.L. AGGARWAL, J, POLYMER Sci., 18, 17(1955)에 준거함) 등으로 측정할 수 있다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체(V)의 입체 규칙성(이소택티시티)는 통상 20% 이상, 바람직하게는 30~100%, 더 바람직하게는 40~100%이다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체(V)에서, 구성 단위(1), 구성 단위(2) 및 구성 단위(3)의 바람직한 조합은 예를 들어, 표5에 나타낸 구성 단위(1)의 예로부터 선택한 구성 단위와 표5에 나타낸 구성 단위(3)의 예로부터 선택한 구성 단위의 조합이다. 상기 조합의 구체적인 예는 1-A, 1-B, 1-C, 1-D, 1-E, 1-F, 1-G, 1-H, 1-I, 1-J, 1-K, 1-L, 1-M, 2-A, 2-B, 2-C, 2-D, 2-E, 2-F, 2-G, 2-H, 2-I, 2-J, 2-K, 2-L 및 2-M의 조합을 들 수 있다.

상기 조합은 R^1 과 R^2 가 서로 같은 조합이며, 구성 단위(1)은 구성 단위(2)를 포함한다.

상기 조합예에서, 숫자는 구성 단위(1)의 예를 나타내고, 알파벳은 구성 단위(3)의 예를 나타낸다.

<표 5>

No.	구성 단위 (1)	No.	구성 단위 (3)
1	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---CH}_2 \end{array}$	A	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO---C---C---CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$
2	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---C---CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	B	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO---C---(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		C	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO---C---(CH}_2\text{)}_6\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		D	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO---C---(CH}_2\text{)}_7\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		E	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO---C---(CH}_2\text{)}_9\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		F	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HOOC---C---C---CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$
		G	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HOOC---C---(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		H	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HOOC---C---(CH}_2\text{)}_6\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		I	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HOOC---C---(CH}_2\text{)}_{10}\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		J	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{O} \diagup \text{CH---(CH}_2\text{)}_5\text{CH}_2 \\ \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \end{array}$

		K	
		L	
		M	

본 발명에 의한 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체(V)는 금속 및 극성 수지와 같은 극성 재료와의 점착성과, 상용성 및 강성이 우수하다.

극성기 함유 올레핀 공중합체(VI)

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체(VI)에서, 상기식(1)에서의 R^1 과 상기식(2)에서의 R^2 는 각각 탄소수 2이상, 바람직하게는 탄소수 2~18의 탄화수소기이며, X선 회절기로 측정한 상기 공중합체의 결정화도는 10% 미만, 바람직하게는 5% 이하, 더 바람직하게는 2% 이하이다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체(VI)는 앞서 언급한 다른 공중합성 성분을 함유하지 않고, 구성 단위(1), 구성 단위(2) 및 구성 단위(3)만으로 형성하는 것이 바람직하다. 특히 X가 알콜성 하이드록시기, 페놀성 하이드록시기 또는 아미노기일 경우, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 구성 단위(1), 구성 단위(2) 및 구성 단위(3)만으로 형성하는 것이 특히 바람직하다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체(VI)에서, 구성 단위(1), 구성 단위(2) 및 구성 단위(3)의 바람직한 조합은 예를 들어, 표6에 나타난 구성 단위(1)의 예로부터 선택한 구성 단위와 표6에 나타난 구성 단위(3)의 예로부터 선택한 구성 단위의 조합이다. 상기 조합의 구체적인 예는 1-A, 1-B, 1-C, 1-D, 1-E, 1-F, 1-G, 1-H, 1-I, 1-J, 1-K, 1-L, 1-M, 2-A, 2-B, 2-C, 2-D, 2-E, 2-F, 2-G, 2-H, 2-I, 2-J, 2-K, 2-L, 및 2-M의 조합을 들 수 있다.

상기 조합은 R^1 과 R^2 가 서로 같은 조합이며, 구성 단위(1)은 구성 단위(2)를 포함한다.

상기 조합예에서, 숫자는 구성 단위(1)의 예를 나타내고, 알파벳은 구성 단위(3)의 예를 나타낸다.

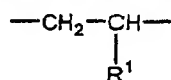
<표 6>

No.	구성 단위 (1)	No.	구성 단위 (3)
1	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---C---C---CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$	A	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO---C---C---CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$
2	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---(CH}_2\text{)}_4\text{CH}_2 \end{array}$	B	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO---C---(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		C	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO---C---(CH}_2\text{)}_8\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		D	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO---C---(CH}_2\text{)}_7\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		E	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO---C---(CH}_2\text{)}_8\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		F	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HOOC---C---C---CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$
		G	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HOOC---C---(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		H	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HOOC---C---(CH}_2\text{)}_6\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		I	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HOOC---C---(CH}_2\text{)}_{10}\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$
		J	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{O} \\ \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C---CH---(CH}_2\text{)}_5\text{CH}_2 \end{array}$

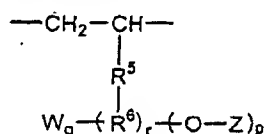
		K	
		L	
		M	

본 발명에 의한 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체(VI)는 금속 및 극성 수지와 같은 극성 재료와의 접착성과, 상용성, 점착성 및 유연성이 우수하다.

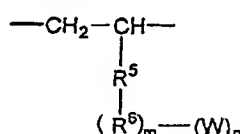
본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제2 태양은 하기식(1)으로 표시되는 구성 단위와 하기식(4)으로 표시되는 구성 단위("구성 단위(4)"이라고도 함) 및 필요에 따라서 하기식(5)으로 표시되는 구성 단위("구성 단위(5)"이라고도 함)로 된 분기형 극성기 함유 올레핀 공중합체이다.



... (1)



... (4)



... (5)

상기식(1)으로 표시되는 구성 단위는 상기 구성 단위(1)와 동일하다.

상기식(4) 및 (5)에서, R^5 는 포화 또는 불포화 탄화수소기, 지환족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이며, 이 탄화수소기의 예는 상기식(3)에서 R^3 에 관하여 이미 기술한 것과 동일한 기를 들 수 있다.

상기식(4)에서, r 이 1이고 R^6 이 R^5 에 결합되는 경우, R^5 의 가수는 2이다. r 이 0이고 p 의 각 ---O---Z 또는 q 의 각 W 가 R^5 에 결합되는 경우, R^5 의 가수는 $p+q+1$ 이다.

상기식(5)에서, m 이 1이고 R^6 이 R^5 에 결합되는 경우, R^5 의 가수는 2이다. m 이 0이고 n 의 각 W 가 R^5 에 결합되는 경우, R^5 의 가수는 $n+1$ 이다.

상기식(4)에서 R^5 와 상기식(5)에서 R^5 는 같거나 달라도 좋고, 이들을 서로 같은 것이 바람직하다.

상기식(4) 및 (5)에서, R^6 는 헤테로 원자 또는 헤테로 원자를 함유하는 기이며, 이 헤테로 원자와 이 헤테로 원자를 함유하는 기의 예는 상기식(3)에서 R^4 에 대하여 이미 기술한 것과 같은 원자 및 기를 들 수 있다.

상기식(4)에서, R^6 의 헤테로 원자 또는 헤테로 원자가 결합된 탄소 원자는 R^5 에 결합되는 것이 바람직하며, 이런 구조의 예로는 $\text{---R}^5\text{---O---R---O---Z}$, $\text{---R}^5\text{---C(=O)---R---O---Z}$, $\text{---R}^5\text{---C(=O)O---R---O---Z}$, $\text{---R}^5\text{---OC(=O)O---R---O---Z}$, $\text{---R}^5\text{---C(=O)NH---R---O---Z}$ 및 ---R^5

---S---R---O---Z (R 은 메틸렌, 페닐렌 또는 시클로헥실렌임)을 들 수 있다. 상기 예는 상기식(4)에서 p 가 1이고 q 가 0일 때의 예들이며, 이와 같은 예를 다른 경우에 적용할 수 있다.

상기식(5)에서, R^6 내의 헤테로 원자 또는 이 헤테로 원자에 결합되어 있는 탄소 원자는 R^5 에 결합되는 것이 바람직하며, 이런 구조의 예로는 $-R^5-O-R-W$, $-R^5$

$-C(=O)-R-W$, $-R^5-C(=O)O-R-W$, $-R^5-OC(=O)O-R-W$, $-R^5-C(=O)NH-R-W$ 및 $-R^5$

$-S-R-W$ (R 은 메틸렌, 페닐렌 또는 시클로헥실렌임)을 들 수 있다. 상기 예는 상기식(5)에서 n 이 1일 경우의 예들이며, 이와 같은 예를 다른 경우에 적용할 수 있다.

R^6 가 상기식(4) 및 (5)에서 탄소 원자를 함유하는 경우, R^6 를 형성하는 탄소 원자의 수는 1~200이 바람직하고, 1~10이 더바람직하며, 1~5가 특히 바람직하다.

상기식(4)에서 R^6 와 상기식(5)에서 R^6 는 같거나 달라도 좋고, 이들을 서로 같은 것이 바람직하다.

상기식(4)에서, r 은 0 또는 1이다. r 이 0인 경우, $-O-Z$ 은 R^5 를 형성하는 임의의 탄소 원자에 결합된다. r 이 1인 경우, $-O-Z$ 은 R^6 를 형성하는 임의의 탄소 원자에 결합된다.

상기식(5)에서, m 은 0 또는 1이다. m 이 0일 경우, W 는 R^5 를 형성하는 임의의 탄소 원자에 결합된다. m 이 1인 경우, W 는 R^6 를 형성하는 임의의 탄소 원자에 결합된다.

상기식(4)에서, Z 은 음이온 중합, 개환 중합 또는 중축합에 의하여 얻어진 중합체 세그먼트이다.

상기 중합체 세그먼트의 예는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 아크릴로니트릴 및 아크릴아미드로부터 선택한 하나 이상의 단량체의 음이온 중합에 의하여 얻어진 세그먼트, 락톤, 락티드, 실록산, 락탐, 환상 에테르, 옥사졸린, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 개환 중합에 의하여 얻어진 세그먼트, 다가 카복실산과 다가 알콜, 다가 카복실산과 폴리아민, 또는 하이드록시카복실산과 같은 단량체의 중축합에 의하여 얻어진 세그먼트를 들 수 있다.

상기 중합체 세그먼트의 형성에 사용되는 극성 단량체의 예는

메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필아크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필메타크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트, 1H,1H,2H,2H-헵타데카플루오로데실아크릴레이트, 알릴아크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 테트라하이드로퓨르푸릴아크릴레이트, 벤질아크릴레이트 및 β -페닐에틸메타크릴레이트와 같은 1가 알콜과 아크릴산 또는 메타크릴산의 모노에스테르류;

2-메톡시에틸아크릴레이트, 2-메톡시에틸메타크릴레이트, 2-페녹시에틸아크릴레이트, 2-디시클로펜틸닐옥시에틸아크릴레이트, 1-메톡시-2-프로필메타크릴레이트, 3-메톡시프로필아크릴레이트, 4-메톡시부틸메타크릴레이트, 6-메톡시헥사메틸아크릴레이트, 메톡시디에틸렌글리콜아크릴레이트, 페녹시디프로필렌글리콜메타크릴레이트, 에톡시트리프로필렌글리콜메타크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트 및 메톡시폴리프로필렌글리콜메타크릴레이트와 같은 에테르 결합에 의하여 보호된 말단을 갖는 2가 알콜과 아크릴산 또는 메타크릴산의 모노에스테르류;

에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜디아크릴레이트, 프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 1,3-프로판디올디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 글리세린트리아크릴레이트, 글리세린트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 트리에틸올프로판트리아크릴레이트, 폴리(에틸렌옥사이드)트리올트리아크릴레이트, 폴리(프로필렌옥사이드)트리올트리아크릴레이트 및 폴리(프로필렌옥사이드)트리올트리메타크릴레이트와 같은 2가 또는 그 이상의 알콜과 아크릴산 또는 메타크릴산의 다가 에스테르류;

2-벤조일옥시에틸아크릴레이트, 2-벤조일옥시에틸메타크릴레이트, 2-아세탈옥시아크릴레이트, 5-테트라하이드로퓨르푸릴옥시카보닐펜틸메타크릴레이트, 5-테트라하이드로퓨르푸릴옥시카보닐펜틸아크릴레이트 및 2,2,6,6-테트라메틸-4-옥시-5-옥사-헵탄-1,7-디일-디아크릴레이트와 같은 에스테르 결합을 갖는, 알콜과 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르류;

2-t-부틸-1,3-디옥시시클로펜탄-2'-일메타크릴레이트 및 2-t-부틸-5-에틸-5-비닐카보닐옥시메틸-1,3-디옥시시클로헥산-2'(2)-일아크릴레이트와 같은 환상 아세탈 결합을 갖는, 알콜과 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르류;

N-옥시숙신이미도아크릴레이트 및 N-옥시숙신이미도메타크릴레이트와 같은 옥시숙신이미드와 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르류;

2-디메틸아미노에틸아크릴레이트 및 2-에틸프로필아미노에틸메타크릴레이트와 같은 2차 아미노기를 갖는 알콜과 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르류; 및

2-시아노에틸아크릴레이트 및 2-시아노프로필메타크릴레이트와 같은 시아노기를 갖는 알콜과 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르류;

와 같은 (메트)아크릴산 에스테르를 들 수 있다.

(메트)아크릴로니트릴류의 예로는 아크릴로니트릴 및 메트아크릴로니트릴을 들 수 있다.

아크릴아미드류의 예로는

아크릴아미드류;

N-메틸아크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, N-프로필아크릴아미드, N-부틸아크릴아미드, N-옥틸아크릴아미드, N-페닐아크릴아미드, N-글리시딜아크릴아미드 및 N,N'-에틸렌비스아크릴아미드와 같은 N-모노치환 아크릴아미드류;

N,N-디메틸아크릴아미드, N-에틸-N-메틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, N,N-디-n-프로필아크릴아미드, N,N-디옥틸아크릴아미드, N,N-디페닐아크릴아미드, N-에틸-N-글리시딜아크릴아미드, N,N-디글리시딜아크릴아미드, N-에틸-N-(4-글리시딜옥시부틸)아크릴아미드, N-메틸-N-(5-글리시딜옥시펜틸)아크릴아미드, N-메틸-N-(6-글리시딜옥시헥실)아크릴아미드, N-아크리로일피롤리딘, N-아크리로일-L-프로린메틸에스테르, N-아크리로일피페리딘, N-아크리로일모르포린 및 1-아크리로일이미다졸과 같은 N,N-디치환 모노아크릴아미드류; 및

N,N'-디에틸-N,N'-에틸렌비스아크릴아미드, N,N'-디메틸-N,N'-헥사메틸렌비스아크릴아미드 및 디(N,N'-에틸렌)비스아크릴아미드와 같은 N,N'-디치환 비스아크릴아미드류;

와 같은 아크릴아미드, N-모노 치환 또는 N,N-디치환 아크릴아미드류를 들 수 있다.

비닐피리딘류의 예로는 2-비닐피리딘, 2-이소프로페닐피리딘 및 4-비닐피리딘과 같은 비닐- 또는 이소프로페닐- 치환 피리딘류를 들 수 있다.

N-치환 알레이미드의 예로는

N-메틸알레이미드 및 N-에틸알레이미드와 같은 N-지방족 치환 알레이미드류; 및

N-페닐알레이미드 및 N-(4-메틸페닐)알레이미드와 같은 N-방향족 치환 알레이미드류를 들 수 있다.

비닐 케톤류의 예로는 메틸비닐케톤, 이소프로페닐메틸케톤, 에틸비닐케톤, 에틸이소프로페닐케톤, 부틸비닐케톤 및 페닐비닐케톤을 들 수 있다.

스티렌 유도체의 예로는 p-메톡시카보닐 스티렌, p-t-부톡시카보닐 스티렌 및 p-시아노 스티렌을 들 수 있다.

극성 단량체의 예로는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1,2-부틸렌 옥사이드, 2,3-부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 시클로헥센 옥사이드, 에피클로로하이드린, 에피브로모하이드린, 메틸글리시딜에테르, 알릴글리시딜에테르 및 페닐글리시딜에테르와 같은 알킬렌 옥사이드 화합물(예: 에폭시 화합물)을 들 수 있다. 이 중에서 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1,2-부틸렌 옥사이드 및 스티렌 옥사이드가 바람직하다. 더욱 바람직한 것은 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드이다. 프로필렌 옥사이드가 가장 바람직하다.

이들 중에서, (메트)아크릴에스테르의 음이온 중합에 의하여 얻어진 중합체 세그먼트와 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드의 개환 중합에 의하여 얻어진 중합체 세그먼트가 바람직하다.

상기 중합체 세그먼트의 분자량은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 중량 평균 분자량은 200~1,000,000, 바람직하게는 500~100,000이다.

Z가 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드인 경우, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 코팅성, 표면 친수성(방담성), 대전 방지성, 극성 수지(우레탄 수지, 에폭시 수지 등)와의 접착성, 극성 수지와의 상용성, 습기 흡수성, 용 흡수성(Z의 함량이 높은 경우), 수 분산성 및 내유성(Z 함량이 높은 경우)이 우수하다.

Z가 PMMA인 경우, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 표면 경도, 금속과의 접착성, 안료 분산성, 충전제 분산성, 내유성(Z의 함량이 높은 경우), 극성 수지(아크릴 수지, 나일론, EVOH 등)와의 접착성 및 이 극성 수지와의 상용성이 우수하다.

Z가 폴리아크릴로니트릴 또는 폴리아크릴아미드인 경우, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 표면 경도, 표면 친수성(방담성), 대전 방지성, 코팅성, 금속과의 접착성, 극성 수지(폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴아미드, 폴리아미드, 폴리에스테르 등)와의 접착성, 이 극성 수지와의 상용성, 수 분산성, 생체 적합성(biocompatibility), 자극 응답성, 습기 흡수성 및 물흡수성이 우수하다.

Z가 폴리에틸메타크릴레이트 또는 폴리부틸아크릴레이트인 경우, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 금속과의 접착성, 극성 수지(아크릴 수지, 나일론, EVOH 등)와의 접착성, 이 극성 수지와의 상용성 및 내유성이 우수하다.

Z인 폴리아미드(락탐의 개환 중합체를 포함)인 경우, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 극성 수지(폴리아미드 등)와의 접착성, 극성 수지와의 상용성, 가스 차단성 및 내유성이 우수하다.

Z가 폴리에스테르(락톤의 개환 중합체를 포함)인 경우, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 극성 수지(폴리에스테르 등)와의 접착성, 이 극성 수지와의 상용성 및 가스 차단성이 우수하다.

상기식(4)에서, p는 1~3의 정수이고, p가 2 또는 3일 경우, 각각의 -O-Z은 같거나 달라도 좋다. p가 2 또는 3이고 r이 0인 경우, -O-Z은 R⁵의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있고, p가 2 또는 3이고 r이 1인 경우, -O-Z은 R⁶의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있다.

상기식(4) 및(5)에서, W는 하이드록시기 또는 에폭시기이다.

상기식(4)에서의 W와 상기식(5)에서의 W는 같거나 다를 수 있지만, 서로 같은 것이 바람직하다.

상기식(4)에서, q는 0, 1 또는 2이고, q가 2인 경우, 각 W는 같거나 달라도 좋다. q가 2이고 r이 0인 경우, W는 R⁵의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있다. q가 2이고 r이 1인 경우, W는 R⁶의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있다.

p≥1이고 q≥1인 경우, r이 0이면, W와 -O-Z은 R⁵의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있으며, r이 1이면, W와 -O-Z은 R⁶의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있고, p+q≤3이다.

상기식(5)에서, n은 1~3의 정수이고, n이 2 또는 3일 때, 각각의 W는 같거나 달라도 좋다. n이 2 또는 3이고 m이 0이면, W는 R⁵의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있다. n이 2 또는 3이고 m이 1이면, W는 R⁶의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있다.

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제2 태양에서, 구성 단위(1), 구성 단위(4), 및 필요에 따른 구성 단위(5)는 통상 랜덤하게 결합한다.

공중합체의 조성

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제2 태양에서, 구성 단위(1)와, 구성 단위(4)와 구성 단위(5)의 할계량 사이의 몰비((1):(4)+(5))는 통상 99.99:0.01~0.01:99.99, 바람직하게는 99.95:0.05~10:90, 더 바람직하게는 99.9:0.1~30:70이다. 구성 단위(4)와 구성 단위(5) 사이의 몰비((4):(5))는 통상 100:0~0.01:99.99, 바람직하게는 100:0~1:99, 더 바람직하게는 100:0~10:90이다.

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제2 태양은 2종 이상의 구성 단위(1)를 함유할 수 있으며, 2종 이상의 구성 단위(4)를 함유할 수 있으며, 또한 2종 이상의 구성 단위(5)를 함유할 수 있다.

본 발명에서, 구성 단위(1), 구성 단위(4) 및 구성 단위(5)의 바람직한 조합은 예를 들어 표 7에 나타난 구성 단위(1)의 예로부터 선택한 구성 단위, 표 7에 나타난 구성 단위(4)의 $-R^5-(R^6)r-O-$ 부분의 예 및 Z 부분의 예로부터 선택한 구성 단위, 및 표 7에 나타난 구성 단위(5)의 예로부터 선택한 구성 단위의 조합이다. 상기 조합의 구체적인 예는 하기와 같은 조합이다.

1-A-Z1-a, 1-A-Z2-a, 1-A-Z3-a, 1-A-Z4-a, 1-A-Z5-a,
 1-A-Z6-a, 1-A-Z7-a, 1-B-Z1-b, 1-B-Z2-b, 1-B-Z3-b,
 1-B-Z4-b, 1-B-Z5-b, 1-B-Z6-b, 1-B-Z7-b, 1-C-Z1-c,
 1-C-Z2-c, 1-C-Z3-c, 1-C-Z4-c, 1-C-Z5-c, 1-C-Z6-c,
 1-C-Z7-c,
 2-A-Z1-a, 2-A-Z2-a, 2-A-Z3-a, 2-A-Z4-a, 2-A-Z5-a,
 2-A-Z6-a, 2-A-Z7-a, 2-B-Z1-b, 2-B-Z2-b, 2-B-Z3-b,
 2-B-Z4-b, 2-B-Z5-b, 2-B-Z6-b, 2-B-Z7-b, 2-C-Z1-c,
 2-C-Z2-c, 2-C-Z3-c, 2-C-Z4-c, 2-C-Z5-c, 2-C-Z6-c,
 2-C-Z7-c,
 3-A-Z1-a, 3-A-Z2-a, 3-A-Z3-a, 3-A-Z4-a, 3-A-Z5-a,
 3-A-Z6-a, 3-A-Z7-a, 3-B-Z1-b, 3-B-Z2-b, 3-B-Z3-b,
 3-B-Z4-b, 3-B-Z5-b, 3-B-Z6-b, 3-B-Z7-b, 3-C-Z1-c,
 3-C-Z2-c, 3-C-Z3-c, 3-C-Z4-c, 3-C-Z5-c, 3-C-Z6-c,
 3-C-Z7-c,
 4-A-Z1-a, 4-A-Z2-a, 4-A-Z3-a, 4-A-Z4-a, 4-A-Z5-a,
 4-A-Z6-a, 4-A-Z7-a, 4-B-Z1-b, 4-B-Z2-b, 4-B-Z3-b,
 4-B-Z4-b, 4-B-Z5-b, 4-B-Z6-b, 4-B-Z7-b, 4-C-Z1-c,
 4-C-Z2-c, 4-C-Z3-c, 4-C-Z4-c, 4-C-Z5-c, 4-C-Z6-c,
 4-C-Z7-c,
 5-A-Z1-a, 5-A-Z2-a, 5-A-Z3-a, 5-A-Z4-a, 5-A-Z5-a,
 5-A-Z6-a, 5-A-Z7-a, 5-B-Z1-b, 5-B-Z2-b, 5-B-Z3-b,
 5-B-Z4-b, 5-B-Z5-b, 5-B-Z6-b, 5-B-Z7-b, 5-C-Z1-c,
 5-C-Z2-c, 5-C-Z3-c, 5-C-Z4-c, 5-C-Z5-c, 5-C-Z6-c,
 5-C-Z7-c,
 6-A-Z1-a, 6-A-Z2-a, 6-A-Z3-a, 6-A-Z4-a, 6-A-Z5-a,
 6-A-Z6-a, 6-A-Z7-a, 6-B-Z1-b, 6-B-Z2-b, 6-B-Z3-b,

6-B-Z4-b, 6-B-Z5-b, 6-B-Z6-b, 6-B-Z7-b, 6-C-Z1-c,
6-C-Z2-c, 6-C-Z3-c, 6-C-Z4-c, 6-C-Z5-c, 6-C-Z6-c,
6-C-Z7-c,
7-A-Z1-a, 7-A-Z2-a, 7-A-Z3-a, 7-A-Z4-a, 7-A-Z5-a,
7-A-Z6-a, 7-A-Z7-a, 7-B-Z1-b, 7-B-Z2-b, 7-B-Z3-b,
7-B-Z4-b, 7-B-Z5-b, 7-B-Z6-b, 7-B-Z7-b, 7-C-Z1-c,
7-C-Z2-c, 7-C-Z3-c, 7-C-Z4-c, 7-C-Z5-c, 7-C-Z6-c,
7-C-Z7-c,
8-A-Z1-a, 8-A-Z2-a, 8-A-Z3-a, 8-A-Z4-a, 8-A-Z5-a,
8-A-Z6-a, 8-A-Z7-a, 8-B-Z1-b, 8-B-Z2-b, 8-B-Z3-b,
8-B-Z4-b, 8-B-Z5-b, 8-B-Z6-b, 8-B-Z7-b, 8-C-Z1-c,
8-C-Z2-c, 8-C-Z3-c, 8-C-Z4-c, 8-C-Z5-c, 8-C-Z6-c,
8-C-Z7-c,
9-A-Z1-a, 9-A-Z2-a, 9-A-Z3-a, 9-A-Z4-a, 9-A-Z5-a,
9-A-Z6-a, 9-A-Z7-a, 9-B-Z1-b, 9-B-Z2-b, 9-B-Z3-b,
9-B-Z4-b, 9-B-Z5-b, 9-B-Z6-b, 9-B-Z7-b, 9-C-Z1-c,
9-C-Z2-c, 9-C-Z3-c, 9-C-Z4-c, 9-C-Z5-c, 9-C-Z6-c 및
9-C-Z7-c.

상기 조합예에서, 숫자는 구성 단위(1)의 예를 나타내며, A, B 및 C는 구성 단위(4)의 $-R^5-(R^6)_r-O-$ 부분의 예를 나타내며, Z1~Z7은 구성 단위(4)의 Z 부분의 예를 나타내며, a, b, 및 c는 구성 단위(5)의 $-R^5-(R^6)_m-W_n$ 부분을 나타낸다.

<표 7>

No.	구성 단위 (1)	구성 단위 (4)				구성 단위 (5)
		No.	$-R^5-(R^6)_r-O-$	No.	Z	
1	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ H	A	$-(\text{CH}_2)_3-O-$ (r=0)	Z 1	폴리에틸렌 옥사이드	$-R^5-(R^6)_n-W_n$
2	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CH ₃	B	$-(\text{CH}_2)_8-O-$ (r=0)	Z 2	폴리프로판렌 옥사이드	$-(\text{CH}_2)_3-OH$ (m=0)
3	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ H ₃ C-CH ₂	C	$-(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-O-$ (r=0)	Z 3	폴리에틸 메타크릴레이트	$-(\text{CH}_2)_8-OH$ (m=0)
4	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ H			Z 4	폴리아크릴로 니트릴	$-(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-OH$ (m=0)
5	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ H			Z 5	폴리아크릴아미드	
6	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ H			Z 6	폴리 ε- 카프로락톤	
7	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ H			Z 7	폴리 ε- 카프로락탐	
8	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CH ₃					
9	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ H					

다른 공중합성 성분

본 발명의 테지화 조성기 함유 올레핀 공중합체는 구성 단위(1), 구성 단위(4) 및 구성 단위(5) 이외의 구성 단위들을 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위내에서 함유해도 좋다.

함유할 수 있는 상기 구성 단위의 예로는 하기식(10)으로 표시된 극성기 함유 단량체 이외의 환상 올레핀, 비공액 폴리엔, 하이드록시기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 에폭시기 함유 불포화성 화합물, 방향족 비닐 화합물, 불포화 카복실산 및 이들의 유도체, 비닐 에스테르 화합물, 및 영화비닐로부터 유도된 구성 단위들을 들 수 있다.

이들 구성 단위들을 함유하는 경우, 이들 양은 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체를 구성하는 모든 구성 단위에 대하여 30몰% 이하, 바람직하게는 20몰% 이하, 보다 바람직하게는 10몰% 이하이다.

공중합체의 특성

본 발명의 제2 태양의 극성기 함유 올레핀 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은 통상 500~2,000,000, 바람직하게는 1,000~1,500,000, 더 바람직하게는 5,000~1,300,000이며, 분자량 분포(Mw/Mn)은 통상 3 이하, 바람직하게는 2.8 이하, 더 바람직하게는 2.5 이하이다.

상기 분자량 분포(Mw/Mn)가 3 이하인 경우에, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 상기 공중합체와 극성 재료 사이의 계면으로의 상기 극성기의 배향성이 우수하며 또한 극성 재료와의 접착성과 극성 재료와의 상용성이 우수하다.

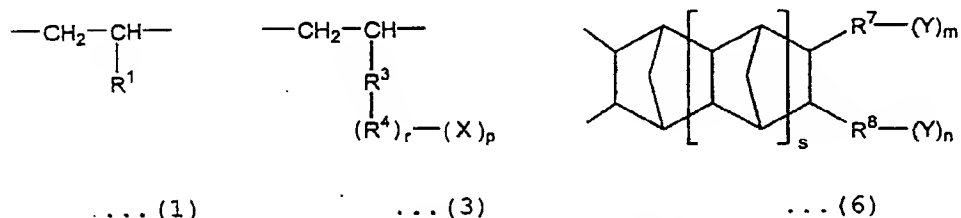
상기 극성기 함유 올레핀 공중합체의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서, $T_{\alpha\beta}$ 와 $T_{\alpha\alpha} + T$

$\alpha\beta$ 의 강도비($T_{\alpha\beta} / (T_{\alpha\alpha} + T_{\alpha\beta})$)는 1.0 이하, 바람직하게는 0.8 이하, 더 바람직하게는 0.5 이하이다.

강도비($T_{\alpha\beta} / (T_{\alpha\alpha} + T_{\alpha\beta})$)가 1.0 이하일 경우에, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 상기 공중합체와 극성 재료 사이의 계면으로의 상기 극성기의 배향성이 우수하다.

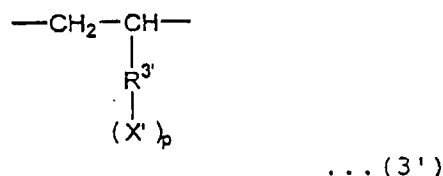
본 발명의 제2 태양의 극성기 함유 올레핀 공중합체는 금속, 및 극성 수지와 같은 극성 재료와의 접착성, 그들과의 상용성, 표면 친수성, 코팅성, 인쇄성, 방담성, 대전 방지성, 내유성, 생체 적합성, 수 분산성, 용매 분산성, 안료 분산성, 충전제 분산성, 투명성, 기계적 강도 및 성형성이 우수하다.

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제3 태양은 하기식(1)으로 표시되는 구성 단위와 하기식(6)으로 표시되는 구성 단위("구성 단위(6)이라 하는 경우도 있음) 및 필요에 따라서 하기식(3)으로 표시되는 구성 단위로 된다.



상기식(1)으로 나타낸 구성 단위는 상기한 구성 단위(1)와 동일하며, 상기식(3)으로 나타낸 구성 단위는 상기한 구성 단위(3)와 동일하다.

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제3 태양에서, 상기식(3)으로 나타낸 구성 단위는 하기식(3')으로 나타내는 구성 단위도 바람직하다.



상기식(3')에서, R^3 는 탄화수소기, 바람직하게는 탄소수 1~20의 탄화수소기, 더 바람직하게는 탄소수 3~20의 탄화수소기이다.

p 는 1~3의 정수이며, 바람직하게는 1이다.

X' 는 O 및/또는 N을 함유하는 극성기, 바람직하게는 $-\text{OR}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CRO}$, $-\text{NR}_2$, 에폭시기, $-\text{CNR}_2$, $-\text{OCR}$ (R 은 수소 또는 탄화수소기), $-\text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$, $-\text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$, $-\text{N}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ 또는 $-\text{NH}_2$ 이다.

상기식(3')으로 표시되는 구성 단위는 예를 들어 하기식(7')으로 표시되는 극성기 함유 단량체로부터 유도되는 구성 단위이다.

상기식(6)에서, R^7 은 직접 결합 또는 탄소수 1 이상의 지방족 탄화수소기이며, 바람직하게는 직접 결합 또는 탄소수 1~10의 탄화수소기이다.

R^8 은 수소 원자, 직접 결합 또는 탄소수 1 이상의 지방족 탄화수소기, 바람직하게는 직접 결합 또는 탄소수 1~10의 탄화수소기이다.

Y 는 O 및/또는 N을 함유하는 극성기이며, 이 극성기의 바람직한 예는 앞서 X' 에 관하여 기술한 동일한 기를 들 수 있다.

m 과 n 은 각각 0~2의 정수이며, $m+n$ 은 0이 아니며, s 는 0 또는 1이다.

상기식(6)으로 나타낸 구성 단위는 예를 들어, 하기식(8)으로 나타낸 극성기 함유 단량체로부터 유도된 구성 단위이다.

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제3 태양에서, 구성 단위(1), 구성 단위(3), 및 필요에 따른 구성 단위(6)는 통상 랜덤하게 결합한다.

공중합체의 조성

본 발명의 제3 태양의 극성기 함유 올레핀 공중합체에서, 구성 단위(1)와, 구성 단위(3)와 구성 단위(6)의 합계량 사이의 몰비((1):(3)+(6))는 통상 99.99:0.01~0.01:99.99, 바람직하게는 99.95:0.05~10:90, 더 바람직하게는 99.9:0.1~30:70이다. 구성 단위(3)와 구성 단위(6) 사이의 몰비((3):(6))는 통상 0:100~99.99:0.01, 바람직하게는 0:100~99:1, 더 바람직하게는 0:100~90:10이다.

본 발명의 제3 태양의 극성기 함유 올레핀 공중합체는 2종 이상의 구성 단위(1)를 함유할 수 있으며, 2종 이상의 구성 단위(3)를 함유할 수 있으며, 또한 2종 이상의 구성 단위(6)를 함유할 수 있다.

다른 공중합성 성분

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체는 구성 단위(1), 구성 단위(3) 및 구성 단위(6) 이외의 구성 단위들을 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위내에서 함유해도 좋다.

함유할 수 있는 상기 구성 단위의 예로는 하기식(8) 또는 (7)으로 표시된 극성기 함유 단량체 이외의 환상 올레핀, 비공액 폴리엔, 하이드록시기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 화합물, 에폭시기 함유 불포화성 화합물, 방향족 비닐 화합물, 불포화 카복실산 및 이들의 유도체, 비닐 에스테르 화합물, 및 염화비닐로부터 유도된 구성 단위들을 들 수 있다.

이들 구성 단위들을 함유하는 경우, 이들 양은 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체를 구성하는 모든 구성 단위에 대하여 30몰% 이하, 바람직하게는 20몰% 이하, 보다 바람직하게는 10몰% 이하이다.

공중합체의 특성

본 발명의 제3 태양의 극성기 함유 올레핀 공중합체의 중량 평균 분자량(M_w)은 통상 500~2,000,000, 바람직하게는 1,000~1,500,000, 더 바람직하게는 5,000~1,300,000이며, 분자량 분포(M_w/M_n)는 통상 3 이하, 바람직하게는 2.8 이하, 더 바람직하게는 2.5 이하이다.

상기 분자량 분포(M_w/M_n)가 3 이하인 경우에, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 상기 공중합체와 극성 재료 사이의 계면으로의 상기 극성기의 배향성이 우수하며 또한 극성 재료와의 접착성과 극성 재료와의 상용성이 우수하다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서, $T_{\alpha\beta}$ 와 $T_{\alpha\alpha} + T$

$\alpha\beta$ 의 강도비($T_{\alpha\beta} / (T_{\alpha\alpha} + T_{\alpha\beta})$)는 1.0 이하, 바람직하게는 0.8 이하, 더 바람직하게는 0.5 이하이다.

강도비($T_{\alpha\beta} / (T_{\alpha\alpha} + T_{\alpha\beta})$)가 1.0 이하일 경우에, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체는 상기 공중합체와 극성 재료 사이의 계면으로의 상기 극성기의 배향성이 우수하다.

본 발명의 제3 태양의 극성기 함유 올레핀 공중합체는 금속, 및 극성 수지와 같은 극성 재료와의 접착성, 상용성 및 유연성이 우수하다.

극성기 함유 올레핀 공중합체의 제조 방법

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체를 제조하는 방법의 제1 태양은

(A) 주기율표 제3족(란타노이드 및 악티노이드를 포함함) 내지 10족으로부터 선택하는 천이 금속의 화합물과,

(B) (B-1) 유기 알루미늄 옥시화합물,

(B-2) 상기 화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(중증 "이온화 이온성 화합물"이라 하는 경우도 있음), 및

(B-3) 유기 알루미늄 화합물;

로부터 선택하는 적어도 하나의 화합물

로 되는 촉매의 존재하에서,

탄소수 2~20의 α -올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 α -올레핀과, 하기식(7)으로 표시되는 극성기 함유 단량체 및 하기식(8)으로 표시되는 극성기 함유 단량체로부터 선택한 적어도 하나의 극성기 함유 단량체를 공중합하는 것이다.

하기식(7)으로 표시되는 극성기 함유 단량체를 본 발명에서 극성기 함유 단량체로 사용할 때에, 제1 태양의 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체가 얻어진다. 하기식(8)으로 표시되는 극성기 함유 단량체 및 필요에 따라 하기식(7)으로 표시되는 극성기 함유 단량체를 본 발명에서 극성기 함유 단량체로 사용할 때에, 제3 태양의 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체가 얻어진다.

우선, 본 발명에 사용되는 올레핀 중합 촉매를 형성하는 성분을 기술한다.

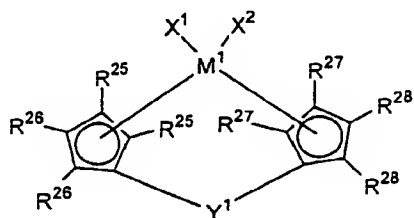
(A) 천이 금속 화합물

본 발명에 사용되는 천이 금속 화합물(A)은 주기율표 제3족(란타노이드 및 악티노이드 포함) 내지 10족으로부터 선택하는 천이 금속의 화합물이다.

주기율표 제3족(란타노이드 및 악티노이드 포함) 내지 10족으로부터 선택하는 천이 금속의 예로는 스칸듐, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 팔라듐, 니켈, 코발트, 로듐, 이트륨, 크롬, 올리브덴, 텅스텐, 양간, 레늄, 철, 루테튬 등을 들 수 있다. 이 중에서 스칸듐, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 팔라듐, 니켈, 코발트 및 로듐이 바람직하다. 티탄, 지르코늄 및 하프늄이 특히 바람직하다.

상기 천이 금속 화합물(A)로는 지글러-나타 촉매 및 메탈포센 촉매 뿐만 아니라 공지의 유기금속 착화합물을 본 발명에 사용할 수 있다.

바람직하게 사용되는 천이 금속 화합물(A)의 예로는 하기식(11)~(16)으로 표시되는 화합물이다.



... (11)

식 중, M^1 은 주기율표 제3족(란타노이드 및 악티노이드 포함) 내지 10족의 전이 금속 원자이며, 바람직하게는 주기율표 제4족의 전이 금속 원자, 구체적으로는 지르코늄, 티탄 또는 하프늄이며, 지르코늄이 바람직하다.

R^{25} , R^{26} , R^{27} 및 R^{28} 는 같거나 달라도 좋고, 각각 수소 원자, 질소 함유기, 인 함유기, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 또는 할로겐 원자이다.

질소 함유기의 예로는 아미노기; 1차 아미노기; 메틸아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디프로필아미노, 디부틸아미노, 디시클로헥실아미노와 같은 알킬아미노기; 페닐아미노, 디페닐아미노, 디톨릴아미노, 디나프틸아미노, 메틸페닐아미노와 같은 아릴아미노기 또는 알킬아릴아미노기를 들 수 있다.

인 함유기로는 디메틸포스피노 및 디페닐포스피노 등의 포스피노기 등을 들 수 있다.

탄소수 1~20의 탄화수소기의 예로는 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴알킬기, 아릴기를 들 수 있다. 더욱 구체적으로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 옥틸, 노닐, 도데실 및 에이코실 등의 알킬기; 시클로펜틸, 시클로헥실, 노르보르닐 및 아다만틸 등의 시클로알킬기; 비닐, 프로페닐 및 시클로헥세닐 등의 알케닐기; 벤질, 페닐에틸 및 페닐프로필 등의 아릴알킬기; 페닐, 톨릴, 디메틸페닐, 트리메틸페닐, 에틸페닐, 프로필페닐, 비페닐, 나프틸, 메틸나프틸, 안트릴 및 페난트릴 등의 아릴기를 들 수 있다.

탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기의 예로는 상기 탄소수 1~20의 탄화수소기에 할로겐이 치환된 기를 들 수 있다.

산소 함유기로는 하이드록시기; 메톡시, 에톡시, 프로폭시 및 부톡시 등의 알콕시기; 페녹시, 메틸페녹시, 디메틸페녹시 및 나프톡시 등의 아릴 옥시기; 페닐메톡시 및 페닐에톡시 등의 아릴 알콕시기를 들 수 있다.

황 함유기의 예로는 상기 산소 함유기의 산소가 황으로 치환된 치환기; 메틸설포네이트, 트리플루오로메탄설포네이트, 페닐설포네이트, 벤질설포네이트, p-톨루엔설포네이트, 트리메틸벤젠설포네이트, 트리아이소부틸벤젠설포네이트, p-클로로벤젠설포네이트 및 펜타플루오로 벤젠설포네이트 등의 설포네이트기; 메틸설피네이트, 페닐설피네이트, 벤질설피네이트, p-톨루엔설피네이트, 트리메틸벤젠설피네이트 및 펜타플루오로 벤젠설피네이트 등의 설피네이트기를 들 수 있다.

실리콘 함유기의 예로는 메틸실릴 및 페닐실릴 등의 모노 탄화수소 치환 실릴; 디메틸실릴 및 디페닐실릴 등의 디탄화수소 치환 실릴; 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리프로필실릴, 트리시클로헥실실릴, 트리페닐실릴, 디메틸페닐실릴, 메틸디페닐실릴, 트리톨릴실릴 및 트리나프틸실릴 등의 트리 탄화수소 치환 실릴; 트리메틸실릴에테르 등의 탄화수소 치환 실릴의 실릴에테르; 트리메틸실릴메틸 등의 실리콘 치환 알킬기; 트리메틸실릴페닐 등의 실리콘 치환 아릴기 등을 들 수 있다.

할로겐 원자의 예로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

또 R^{25} , R^{26} , R^{27} 및 R^{28} 로 나타내는 기 중에서, 서로 인접하는 기의 일부가 결합하여 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 환을 형성하여도 좋다.

또한, R^{25} , R^{26} , R^{27} 및 R^{28} 이 각각 2개 위치에 표시되어 있으면, 예를 들어 R^{25} 와 R^{25} 은 같은 기이거나 다른 기이어도 좋다. $R^{25} \sim R^{28}$ 으로 나타내는 기 중에서, 동일한 부호를 갖는 기들은 결합하여 환을 형성하는 기의 바람직한 조합이다.

R^{25} , R^{26} , R^{27} 및 R^{28} 로 나타내는 기 중 서로 인접하는 기의 일부가 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 형성하는 환의 예로는 벤젠환, 나프탈렌환, 아세나프텐환 및 인덴환 등의 축합환; 및 이들 축합환상의 수소 원자가 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸 등의 알킬기로 치환된 기를 들 수 있다.

이들 중 탄소수 1~20의 탄화수소기 또는 수소 원자가 바람직하고, 특히 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸 등의 탄소수 1~4의 탄화수소기, 탄화수소기가 결합되어 형성된 벤젠환, 또는 탄화수소기가 결합되어 형성된 벤젠환상의 수소 원자가 메틸, 에틸, n-프로필, iso-프로필, n-부틸, iso-부틸 및 tert-부틸 등의 알킬기로 치환된 기가 바람직하다.

X^1 및 X^2 는 서로 같거나 달라도 좋고, R^{25} , R^{26} , R^{27} 및 R^{28} 에 대하여 상기한 것과 동일한 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기, 수소 원자 또는 할로겐 원자를 나타낸다. 이들 중, 할로겐 원자, 탄소수 1~20의 탄화수소기 또는 설포네이트기가 바람직하다.

Y^1 은 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 2가의 할로겐화 탄화수소기, 2가의 실리콘 함유기, 2가의 게르마늄 함유기, 2가의 주석 함유기, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -Ge-, -Sn-, -NR²¹-, -P(R²¹)-, -P(O)(R

Y^1 -, $-BR^{21}$ - 또는 $-AlR^{21}$ -(각 R^{21} 은 서로 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 수소 원자 또는 할로겐 원자임)을 나타낸다.

탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기의 예로는 메틸렌, 디메틸메틸렌, 1,2-에틸렌, 디메틸-1,2-에틸렌, 1,3-트리메틸렌, 1,4-테트라메틸렌, 1,2-시클로헥실렌 및 1,4-시클로헥실렌 등의 알킬렌기; 디페닐메틸렌 및 디페닐-1,2-에틸렌 등의 아릴알킬렌기를 들 수 있다.

탄소수 1~20의 2가의 할로겐화 탄화수소기의 예로는 클로로메틸렌 등의 상기 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기를 할로겐화한 기를 들 수 있다.

2가의 실리콘 함유기로는 실릴렌, 메틸실릴렌, 디메틸실릴렌, 디에틸실릴렌, 디(n-프로필)실릴렌, 디(i-프로필)실릴렌, 디(시클로헥실)실릴렌, 메틸페닐실릴렌, 디페닐실릴렌 및 디(p-톨릴)실릴렌, 디(p-클로로페닐)실릴렌 등의 알킬실릴렌기; 알킬아릴실릴렌기; 아릴실릴렌기; 테트라메틸-1,2-디실릴렌 및 테트라페닐-1,2-디실릴렌 등의 알킬디실릴렌기; 알킬아릴디실릴렌기; 아릴디실릴렌기를 들 수 있다.

2가의 게르마늄 함유기로는 상기 2가의 실리콘 함유기의 실리콘을 게르마늄으로 치환한 기를 들 수 있다.

2가의 주석 함유기로는 상기 2가의 실리콘 함유기의 실리콘을 주석으로 치환한 기를 들 수 있다.

또, R^{21} 은 R^{25} , R^{26} , R^{27} 및 R^{28} 에 대하여 상기한 것과 동일한 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기 또는 할로겐 원자, 또는 질소 원자에 탄소수 1~20의 탄화수소기가 1개 또는 2개 결합된 질소 화합물 잔기이다.

이들 중, Y^1 으로는 디메틸실릴렌, 디페닐실릴렌 또는 메틸페닐실릴렌 등의 치환 실릴렌기가 특히 바람직하다.

상기식(11)으로 표시되는 천이 금속 화합물의 예로는

에틸렌-비스(인데닐)디메틸지르코늄,

에틸렌-비스(인데닐)지르코늄디클로라이드,

에틸렌-비스(인데닐)지르코늄-비스(트리플루오로에탄설폰네이트),

에틸렌-비스(인데닐)지르코늄-비스(메탄설폰네이트),

에틸렌-비스(인데닐)지르코늄-비스(p-톨루엔설폰네이트),

에틸렌-비스(인데닐)지르코늄-비스(p-클로로벤젠설폰네이트),

에틸렌-비스(4,5,6,7-테트라하이드로인데닐)지르코늄디클로라이드,

이소프로필리덴-비스(시클로펜타디에닐)플루오레닐지르코늄디클로라이드,

이소프로필리덴-비스(시클로펜타디에닐)(메틸시클로펜타디에닐) 지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌-비스(시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌-비스(메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌-비스(디메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌-비스(트리메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌-비스(인데닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌-비스(인데닐)지르코늄-비스(트리플루오로에탄 설폰네이트),

디메틸실릴렌-비스(4,5,6,7-테트라하이드로인데닐)지르코늄디 클로라이드,

디메틸실릴렌-비스(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄디클 로라이드,

디페닐실릴렌-비스(인데닐)지르코늄디클로라이드,

메틸페닐실릴렌-비스(인데닐)지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스(2,3,5-트리메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스(2,4,7-트리메틸시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스(2-에틸-4-tert-부틸시클로펜타디에닐) 지르코늄디클로라이드,

이소프로필리덴-(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌-(3-tert-부틸시클로펜타디에닐)(인데닐)지르코늄디클로라이드,

이소프로필리덴-(4-메틸시클로펜타디에닐)(3-메틸인데닐)지르코늄디클로라이드,

이소프로필리덴-(4-tert-부틸시클로펜타디에닐)(3-메틸인데닐) 지르코늄디클로라이드,

이소프로필리덴-(4-tert-부틸시클로펜타디에닐)(3-tert-부틸인데닐) 지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌-(4-메틸시클로펜타디에닐)(3-메틸인데닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌-(4-tert-부틸시클로펜타디에닐)(3-메틸인데닐) 지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌-(4-tert-부틸시클로펜타디에닐)(3-tert-부틸인데닐) 지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌-(3-tert-부틸시클로펜타디에닐)(플루오레닐) 지르코늄디클로라이드,

이소프로필리덴-(3-tert-부틸시클로펜타디에닐)(플루오레닐) 지르코늄디클로라이드

N,N-디페닐아미노보리리덴-비스(시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

N,N-디나프틸아미노보리리덴-비스(시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드,

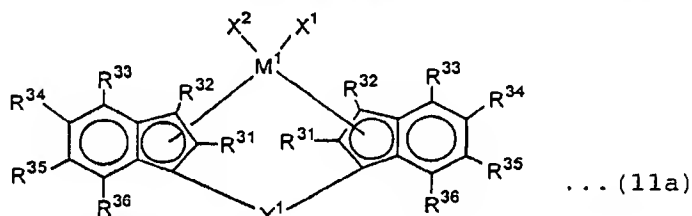
N,N-디메틸아미노보리리덴-비스(시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드 및

N-메틸-N-페닐아미노보리리덴-비스(시클로펜타디에닐)지르코늄디클로라이드

를 들 수 있다.

또 상기 화합물에서 지르코늄을 티탄 또는 hafnium으로 치환한 화합물도 사용할 수 있다.

상기식(11)으로 표시되는 천이 금속 화합물은 보다 구체적으로는 하기식(11a) 또는 (11b)으로 표시되는 천이 금속 화합물이다.



식 중, M¹은 주기율표 제4족의 천이 금속 원자이고, 구체적으로는 티탄, 지르코늄 또는 hafnium이고, 바람직하게는 지르코늄이다.

R³¹은 서로 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~6의 탄화수소기이다. 이 탄화수소기의 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 네오펜틸, n-헥실 및 시클로헥실 등의 알킬기; 비닐 및 프로페닐 등의 알케닐기를 들 수 있다. 이들 중 인데닐기에 결합한 탄소 원자가 1차 탄소 원자인 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~4의 알킬기가 더욱 바람직하고, 메틸기 및 에틸기가 특히 바람직하다.

R³², R³⁴, R³⁵ 및 R³⁶은 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 수소 원자, 할로겐 원자 또는 R³¹에 관하여 기술한 것과 동일한 탄소수 1~6의 탄화수소기이다.

각 R³³은 서로 같거나 달라도 좋고, 수소 원자 또는 탄소수 6~16의 아릴기이다. 이 아릴기의 예로는 페닐, α-나프틸, β-나프틸, 안트릴, 페난트릴, 피레닐, 아세나프틸, 페나레닐, 아세안트리레닐, 테트라하이드로나프틸, 인다닐 및 비페닐 등을 들 수 있다. 이들 중 페닐, 나프틸, 안트릴 및 페난트릴이 바람직하다.

이들 아릴기는 불소, 염소, 브롬 및 요오드 등의 할로겐 원자;

메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 시클로헥실, 옥틸, 노닐, 도데실, 아이코실, 노르보르닐 및 아다만틸 등의 알킬기; 비닐, 프로페닐 및 시클로헥세닐 등의 알케닐기; 벤질, 페닐에틸 및 페닐프로필 등의 아릴알킬기; 페닐, 톨릴, 디에틸페닐, 트리에틸페닐, 에틸페닐, 프로필페닐, 비페닐, α- 또는 β-나프틸, 메틸나프틸, 안트릴, 페난트릴, 벤질페닐, 피레닐, 아세나프틸, 페나레닐, 아세안트리레닐, 테트라하이드로나프틸, 인다닐 및 비페닐 등의 아릴기 등의 탄소수 1~20의 탄화수소기;

트리에틸실릴, 트리에틸실릴 및 트리페닐실릴 등의 유기 실릴기로 치환되어도 좋다.

X¹ 및 X²는 서로 같거나 달라도 좋고, 상기식(11) 중의 X¹ 및 X²와 동일하다. 이들 중, 할로겐 원자 또는 탄소수 1~20의 탄화수소기가 바람직하다.

Y¹은 상기식(11)중의 Y¹과 동일하다. 이들 중, 2가의 실리콘 함유기, 2가의 게르마늄 함유기, 2가의 알킬렌기 또는 2가의 보론 함유 보로닐기가 바람직하고, 2가의 실리콘 함유기 또는 2가의 알킬렌기가 더 바람직하고, 구체적으로는 알킬실릴렌, 알킬아릴실릴렌, 아릴실릴렌, 알킬알킬렌 또는 아릴알킬렌이 바람직하다.

상기식(11a)으로 표시되는 천이 금속 화합물의 예로는 다음의 것을 들 수 있다:

rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-메틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(α-나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(β-나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(1-안트릴)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(2-안트릴)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(9-안트릴)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(9-페난트릴)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(p-플루오로페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(펜타플루오로페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(p-클로로페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(m-클로로페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(o-클로로페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(o,p-디클로로페닐)페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(p-브로모페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(p-톨릴)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(m-톨릴)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(o-톨릴)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(o,o'-디메틸페닐)-1-인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(p-에틸페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(p-i-프로필페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(p-벤질페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(p-비페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(m-비페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(p-트리메틸살릴렌페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-(m-트리메틸살릴렌페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-페닐-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디-(i-프로필)살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디-(n-부틸)살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디시클로헥실살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-메틸페닐살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디페닐살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디(p-톨릴)살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디(p-클로로페닐)살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-메틸렌-비스(1-(2-메틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-에틸렌-비스(1-(2-메틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸게르밀렌-비스(1-(2-메틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸스타닐렌-비스(1-(2-메틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-페닐인데닐))지르코늄 디브로마이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-페닐인데닐))지르코늄디메틸,

rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-페닐인데닐))지르코늄 메틸클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-페닐인데닐))지르코늄 클로라이드SO₂ Me,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-페닐인데닐))지르코늄 클로라이드OSO₂ Me,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(α -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(β -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(2-에틸-1-나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(5-아세나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(9-안트랄)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(9-페난트랄)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(o-메틸페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(m-메틸페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(p-메틸페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(2,3-디메틸페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(2,4-디메틸페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(2,5-디메틸페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(2,4,6-트리메틸페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(o-클로로페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(m-클로로페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(p-클로로페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(2,3-디클로로페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(2,6-디클로로페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(3,5-디클로로페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(2-브로모페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(3-브로모페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(4-브로모페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(4-비페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(4-트리메틸실릴페닐)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-n-프로필-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-n-프로필-4-(α -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-n-프로필-4-(β -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-n-프로필-4-(2-에틸-1-나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-n-프로필-4-(5-아세나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-n-프로필-4-(9-안트랄)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-n-프로필-4-(9-페난트랄)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-i-프로필-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-i-프로필-4-(α -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-i-프로필-4-(β -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-i-프로필-4-(8-메틸-9-나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-i-프로필-4-(5-아세나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-i-프로필-4-(9-페난트릴)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-i-프로필-4-(9-페난트릴)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-s-부틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-s-부틸-4-(α -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-s-부틸-4-(β -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-s-부틸-4-(2-메틸-1-나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-s-부틸-4-(5-아세나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-s-부틸-4-(9-안트릴)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-메틸실릴렌-비스(1-(2-s-부틸-4-(9-페난트릴)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-n-펜틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-n-펜틸-4-(α -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸시리렌-비스(1-(2-n-부틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-n-부틸-4-(α -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-n-부틸-4-(β -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-n-부틸-4-(2-메틸-1-나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-n-부틸-4-(5-아세나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-n-부틸-4-(9-안트릴)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-n-부틸-4-(9-페난트릴)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-i-부틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-i-부틸-4-(α -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-i-부틸-4-(β -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-i-부틸-4-(2-메틸-1-나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-i-부틸-4-(5-아세나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-i-부틸-4-(9-안트릴)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-i-부틸-4-(9-페난트릴)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-네오펜틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-네오펜틸-4-(α -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-n-헥실-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-n-헥실-4-(α -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-메틸페닐실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-메틸페닐실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(α -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-메틸페닐실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(9-안트릴)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-메틸페닐실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(9-페난트릴)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디페닐실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디페닐실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(α -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디페닐실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(9-안트릴)인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디페닐실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(9-페난트릴)인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디페닐실릴렌-비스(1-(2-에틸-4-(4-비페닐릴)인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-메틸렌-비스(1-(2-에틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-에틸렌-비스(1-(2-에틸-4-(α -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-에틸렌-비스(1-(2-에틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-에틸렌-비스(1-(2-에틸-4-(α -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-에틸렌-비스(1-(2-*n*-프로필-4-(α -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸게르밀-비스(1-(2-에틸-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸게르밀-비스(1-(2-에틸-4-(α -나프틸)인데닐))지르코늄디클로라이드,

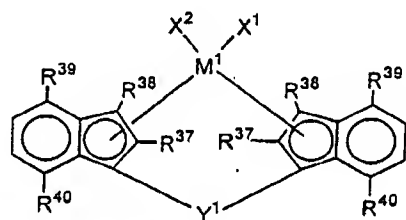
rac-디메틸게르밀-비스(1-(2-*n*-프로필-4-페닐인데닐))지르코늄디클로라이드.

또 상기 화합물 중에서 지르코늄을 티탄 또는 hafnium으로 치환한 화합물을 사용할 수도 있다.

본 발명에서는 상기식(11a)으로 표시되는 천이 금속 화합물의 라세미체가 촉매 성분으로서 통상 사용되지만, R형 또는 S형도 사용할 수 있다.

상기식(11a)으로 표시되는 천이 금속 화합물은 Journal of Organometallic Chem. 288(1985), 제 63-67 페이지 및 유럽특허출원 0,320,762호 명세서와 실시예에 따라서 제조할 수 있다.

다음에, 상기식(11b)으로 표시되는 천이 금속 화합물에 대해서 설명한다.



... (11b)

식 중, M^1 은 주기율표 제4족의 천이 금속 원자이며, 구체적으로는 티탄, 지르코늄 또는 hafnium이고, 바람직하게는 지르코늄이다.

R^{37} 과 R^{38} 은 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 수소 원자 또는, 상기식(11)중의 R^{25} , R^{26} , R^{27} 및 R^{28} 에 대하여 상기한 것과 동일한 질소 함유기, 인 함유기, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 또는 할로겐 원자이다.

R^{37} 은 탄소수 1~20의 탄화수소기가 바람직하고, 특히 메틸, 에틸 또는 프로필과 같은 탄소수 1~3의 탄화수소기가 바람직하다. R^{38} 은 수소 원자 또는 탄소수 1~20의 탄화수소기가 바람직하고, 특히 수소 원자 또는 메틸, 에틸 또는 프로필과 같은 탄소수 1~3의 탄화수소기가 바람직하다.

R^{39} 과 R^{40} 은 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 탄소수 1~20의 알킬기이다. 각 알킬기의 예로는 메틸, 에틸, *n*-프로필, 이소프로필, *n*-부틸, 이소부틸, *sec*-부틸, *tert*-부틸, *n*-펜틸, 네오펜틸, *n*-헥실, 시클로헥실, 옥틸, 노닐, 도데실 및 에이코실과 같은 직쇄 또는 분기된 알킬기; 노르보르닐 및 아다만틸과 같은 시클로알킬기를 들 수 있다.

R^{39} 는 2차 또는 3차 알킬기가 바람직하다.

X^1 와 X^2 는 서로 같거나 달라도 좋고, 상기식(11)중의 X^1 와 X^2 와 동일하다.

Y^1 은 상기식(11) 중의 Y^1 과 동일하다.

이하에 상기식(11b)으로 표시되는 천이 금속 화합물의 예를 나타낸다:

rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-에틸인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-*n*-프로필인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-*i*-프로필인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-*n*-부틸인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-메틸실릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-*sec*-부틸인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-*t*-부틸인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-*n*-페틸인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-n-헥실인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-시클로헥실인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-메틸시클로헥실인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-페닐에틸인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-페닐디클로로메틸인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-클로로메틸인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,7-메틸-4-트리메틸살릴메틸인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-메틸살릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-트리메틸살록시메틸인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-i-프로필인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디(i-프로필)살릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-i-프로필인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디(n-부틸)살릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-i-프로필인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디(시클로헥실)살릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-i-프로필인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-메틸페닐살릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-i-프로필인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-메틸페닐살릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-t-부틸인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디페닐살릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-t-부틸인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디페닐살릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-i-프로필인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디페닐살릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-에틸인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디(p-톨릴)살릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-i-프로필인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디(p-클로로페닐)살릴렌-비스(1-(2,7-디메틸-4-i-프로필인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2-메틸-4-i-프로필-7-에틸인데닐))지르코늄 디브로마이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-에틸인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-n-프로필인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-i-프로필인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-n-부틸인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-sec-부틸인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-t-부틸인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-n-펜틸인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-n-헥실인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-시클로헥실인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-메틸시클로헥실인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-트리메틸살릴메틸 인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-트리메틸살록시메틸 인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-페닐에틸인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-페닐디클로로메틸 인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-클로로메틸인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디메틸살릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-i-프로필인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디(i-프로필)살릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-i-프로필인데닐))지르코늄디클로라이드,
 rac-디(n-부틸)살릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-i-프로필인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디(시클로헥실)실릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-*i*-프로필 인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-메틸페닐실릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-*i*-프로필인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-에틸페닐실릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-*t*-부틸인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디페닐실릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-*t*-부틸인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디페닐실릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-*i*-프로필인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디페닐실릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-에틸인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디(*p*-톨릴)실릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-*i*-프로필인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디(*p*-클로로페닐)실릴렌-비스(1-(2,3,7-트리메틸-4-*i*-프로필 인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-메틸-4-*i*-프로필-7-메틸인데닐))지르코늄디메틸,

rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-메틸-4-*i*-프로필-7-메틸인데닐))지르코늄메틸클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-메틸-4-*i*-프로필-7-메틸인데닐))지르코늄-비스(메탄설포네이트),

rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-메틸-4-*i*-프로필-7-메틸인데닐))지르코늄-비스(*p*-페닐설포네이트),

rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-메틸-3-메틸-4-*i*-프로필-7-메틸인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-메틸-4,6-디-*i*-프로필인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-메틸-4-*i*-프로필-7-메틸인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스(1-(2-페닐-4-*i*-프로필-7-메틸인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-디메틸실릴렌-비스((2-메틸인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-에틸렌-비스(1-(2,4,7-트리메틸인데닐))지르코늄디클로라이드,

rac-이소프로필리덴-비스(1-(2,4,7-트리메틸인데닐))지르코늄디클로라이드.

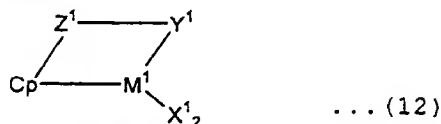
또 상기 화합물에서 지르코늄을 티탄 또는 하프늄으로 치환한 화합물을 사용할 수도 있다.

상기 화합물 중에서, 4위치에 *i*-프로필, *sec*-부틸, *tert*-부틸기 등의 분기 알킬기를 갖는 화합물이 특히 바람직하다.

본 발명에서는 상기식(11b)으로 표시되는 천이 금속 화합물의 라세미체가 촉매 성분으로서 통상 사용되지만, R형 또는 S형을 사용할 수도 있다.

상기식(11b)으로 표시되는 천이 금속 화합물은 인덴 유도체로부터 공지의 방법 예를 들면 특개평4-268307호 공보에 기재되어 있는 방법에 의해 합성할 수 있다.

다음에, 하기식(12)으로 표시되는 천이 금속 화합물에 대해서 설명한다.



식 중, M^1 은 주기율표 제3족 내지 제10족으로부터 선택한 천이 금속 원자이고, 주기율표 제4족의 천이 금속 원자가 바람직하고, 지르코늄, 티탄 또는 하프늄이 보다 바람직하며, 지르코늄이 특히 바람직하다..

Cp는 M^1 에 π 결합하는 시클로펜타디에닐기 또는 그 유도체이다.

Z^1 은 산소 원자, 황 원자, 붕소 원자 또는 주기율표 제14족의 원소를 함유하는 리간드를 나타내고, 예를 들면 $-\text{Si}(\text{R}^{22}_2)_-$, $-\text{C}(\text{R}^{22}_2)_-$, $-\text{Si}(\text{R}^{22}_2)_2\text{Si}(\text{R}^{22}_2)_-$, $-\text{C}(\text{R}^{22}_2)\text{C}(\text{R}^{22}_2)_-$, $-\text{C}(\text{R}^{22}_2)\text{C}(\text{R}^{22}_2)_2\text{C}(\text{R}^{22}_2)_-$, $-\text{C}(\text{R}^{22}_2)=\text{C}(\text{R}^{22}_2)_-$, $-\text{C}(\text{R}^{22}_2)_2\text{Si}(\text{R}^{22}_2)_-$ 또는 $-\text{Ge}(\text{R}^{22}_2)_-$ 이다.

Y^1 는 질소 원자, 인 원자, 산소 원자 또는 황 원자를 함유하는 리간드를 나타내고, 예를 들면 $-\text{N}(\text{R}^{23})_-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, 또는 $-\text{P}(\text{R}^{23})_-$ 등이다.

또 Z^1 과 Y^1 는 함께 축합환을 형성해도 좋다.

R^{22} 은 수소 원자 또는 20개까지의 비수소 원자를 갖는 알킬, 아릴, 실릴, 할로겐화알킬 또는 할로겐화아릴기, 또는 이들 기의 조합이다.

R^{23} 은 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기 또는 탄소수 7~10의 아릴알킬기, 또는 1개 이상의 R^{22} 와 30개까지의 비수소 원자를 갖는 축합환을 형성해도 좋다.

X^1 은 같거나 달라도 좋고, 각각 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 20개 이하이며 또한 2중 결합을 1개 이상 가져도 좋은 탄화수소기, 20개 이하의 실리콘 원자를 함유하는 실릴기, 20개 이하의 게르마늄 원자를 함유하는 게르닐기 또는 20개 이하의 붕소 원자를 함유하는 보로닐기이다.

상기식(12)으로 표시되는 천이 금속 화합물의 예는 하기와 같다:

(tert-부틸아미드)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)-1,2-에탄디일 지르코늄디클로라이드,

(tert-부틸아미드)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)-1,2-에탄디일 티탄디클로라이드,

(메틸아미드)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)-1,2-에탄디일 지르코늄디클로라이드,

(메틸아미드)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)-1,2-에탄디일 티탄 디클로라이드,

(에틸아미드)(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)-메틸렌티탄 디클로라이드,

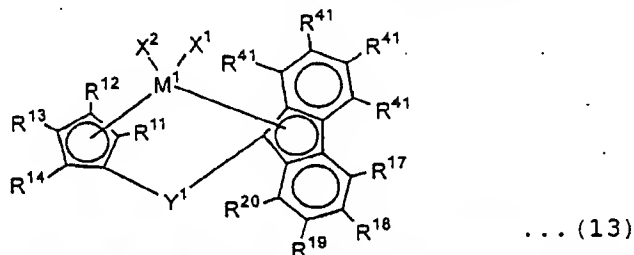
(tert-부틸아미드)디메틸(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)실라티탄 디클로라이드,

(tert-부틸아미드)디메틸(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)실라 지르코늄디클로라이드,

(벤질아미드)디메틸(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)실라 티탄디클로라이드,

(페닐포스파이드)디메틸(테트라메틸- η^5 -시클로펜타디에닐)실라 지르코늄디벤질.

다음에, 하기식(13)으로 나타내는 천이 금속 화합물을 설명한다.



식 중, M^1 은 주기율표 제3족~제10족으로부터 선택한 천이 금속 원자이고, 주기율표 제4족의 천이 금속 원자가 바람직하며, 더 바람직하게는 티탄, 지르코늄 또는 하프늄이고, 특히 바람직한 것은 지르코늄이다.

$R^{11} \sim R^{14}$, $R^{17} \sim R^{20}$, 및 R^{41} 은 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 탄소수 1~40의 탄화수소기, 탄소수 1~40의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 또는 할로겐 원자 또는 수소 원자이며; R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} 및 R^{41} 로 나타내는 기들 중, 서로 인접하는 기들의 일부는 서로 결합하여 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 좋다(단, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14}

, R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} 및 R^{41} 모두가 수소 원자인 경우, 또는 R^{12} 또는 R^{13} 이 t-부틸기이고 나머지 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} 및 R

⁴¹ 이 수소 원자인 경우는 제외)

탄소수 1~40의 탄화수소의 예로는

메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 시클로헥실, 옥틸, 노닐, 도데실 및 에이코실 등의 탄소수 1~20의 알킬기;

페닐, α -나프틸, β -나프틸, 비페닐릴, 안트릴 및 페난트릴 등의 탄소수 6~20의 아릴기;

벤질, 페닐에틸, 페닐프로필, 페난트릴메틸, 페난트릴에틸 및 페난트릴프로필 등의 탄소수 7~40의 아릴알킬기;

비닐페난트릴 등의 탄소수 8~40의 아릴알케닐기;

메틸페난트릴, 에틸페난트릴 및 프로필페난트릴 등의 탄소수 7~40의 알킬아릴기;

비닐, 프로페닐 및 시클로헥세닐 등의 탄소수 2~10의 알케닐기를 들 수 있다.

탄소수 1~40의 할로겐화 탄화수소기의 예로는 상기 탄소수 1~40의 탄화수소기에 할로겐이 치환된 기를 들 수 있다.

산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 및 할로겐 원자의 예는 상기 식(11)에서 R^{25} , R^{26} , R^{27} 및 R^{28} 에 대하여 기술한 같은 기 및 원자를 들 수 있다.

X^1 과 X^2 는 서로 같거나 달라도 좋고, 상기식(11)에서의 X^1 과 X^2

와 같다.

Y¹은 상기식(11)에서의 Y¹과 같다.

상기식(13)으로 표시되는 천이 금속 화합물의 예로는 다음을 들 수 있다:

이소프로필리덴-(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌-(3-*t*-부틸시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

이소프로필리덴-(3-*t*-부틸시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄디클로라이드.

이소프로필리덴-(시클로펜타디에닐)(2,7-*t*-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드.

디메틸실릴렌-(2-메틸-시클로펜타디에닐)(2,7-*t*-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌-(2-메틸-시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌-(시클로펜타디에닐)(2,7-*t*-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

이소프로필리덴-(2-메틸-시클로펜타디에닐)(2,7-*t*-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

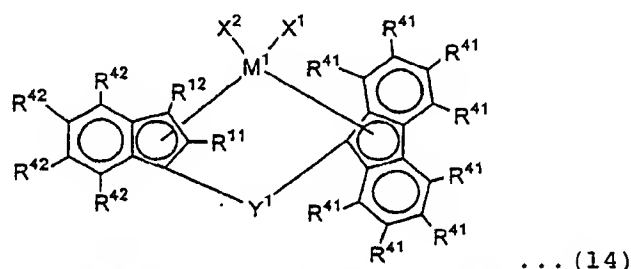
이소프로필리덴-(2-메틸-시클로펜타디에닐)(3,6-*t*-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌-(2-메틸-시클로펜타디에닐)(3,6-*t*-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 및

디페닐에틸렌(시클로펜타디에닐)(플루오레닐)지르코늄디클로라이드.

상기 화합물에서 지르코늄을 티탄 또는 하프늄으로 치환한 화합물도 사용할 수 있다.

다음에, 하기식(14)로 표시되는 천이 금속 화합물을 설명한다.



식 중, M¹은 주기율표 제3족~제10족으로부터 선택한 천이 금속 원자이고, 주기율표 제4족의 천이 금속 원자가 바람직하며, 더 바람직하게는 티탄, 지르코늄 또는 하프늄이고, 특히 바람직한 것은 지르코늄이다.

R¹¹, R¹², R⁴¹ 및 R⁴²는 같거나 달라도 좋고, 각각 탄소수 1~40의 탄화수소기, 탄소수 1~40의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기, 할로겐 원자 또는 수소 원자이다.

탄소수 1~40의 탄화수소기의 예는 상기식(13)에서 R¹¹~R¹⁴, R¹⁷~R

²⁰ 및 R⁴¹에 대하여 기술한 동일한 기를 들 수 있다.

산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 및 할로겐 원자의 예는 상기식(11)에서 R²⁵, R²⁶, R²⁷ 및 R²⁸에 대하여 기술한 같은 기 및 원자를 들 수 있다. R¹¹, R¹², R⁴¹ 및 R⁴²로 나타내는 기들 중, 서로 인정하는 기들의 일부가 결합하여 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 좋다.

X¹과 X²는 서로 같거나 달라도 좋고, 상기식(11)에서의 X¹과 X²

와 같다.

Y¹은 상기식(11)에서의 Y¹과 같으며, 단 R¹¹, R¹², R⁴¹

및 R⁴² 모두 수소인 경우, Y¹은 에틸렌이 아니다.

상기식(14)으로 나타내는 천이 금속 화합물의 예는 아래와 같다:

에틸렌(2-메틸-4(9-페난트릴)-1-인데닐)(9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

에틸렌(2-메틸-4(9-페난트릴)-1-인데닐)(2,7-디메틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

에틸렌(2-메틸-4(9-페난트릴)-1-인데닐, 2,7-디-*t*-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

에틸렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

에틸렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디메틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드.

에틸렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-플루오레닐) 지르코늄디클로라이드,
 에틸렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디브로모-9-플루오레닐) 지르코늄디클로라이드,
 에틸렌(2,6-디메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-플루오레닐) 지르코늄디클로라이드,
 에틸렌(2,6-디메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디브로모-9-플루오레닐) 지르코늄디클로라이드,
 에틸렌(2-메틸- α -아세나프토-1-인데닐)(9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 에틸렌(2-메틸- α -아세나프토-1-인데닐)(2,7-디메틸-9-플루오레닐) 지르코늄디클로라이드,
 에틸렌(2-메틸- α -아세나프토-1-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 디메틸실릴렌(2-메틸-4(9-페난트릴)-1-인데닐)(9-플루오레닐) 지르코늄디클로라이드,
 디메틸실릴렌(2-n-프로필-4(9-페난트릴)-1-인데닐)(9-플루오레닐) 지르코늄디클로라이드,
 디메틸실릴렌(2-메틸-4(9-페난트릴)-1-인데닐)(2,7-디메틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 디메틸실릴렌(2-메틸-4(9-페난트릴)-1-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 디메틸실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 디메틸실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디메틸-9-플루오레닐) 지르코늄디클로라이드,
 디메틸실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 디메틸실릴렌(2-메틸- α -아세나프토-1-인데닐)(9-플루오레닐) 지르코늄디클로라이드,
 디메틸실릴렌(2-메틸- α -아세나프토-1-인데닐)(2,7-디메틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 디메틸실릴렌(2-메틸- α -아세나프토-1-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 디페닐실릴렌(2-메틸-4(9-페난트릴)-1-인데닐)(9-플루오레닐) 지르코늄디클로라이드,
 디페닐실릴렌(2-메틸-4-페난트릴)-1-인데닐)(2,7-디메틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 디페닐실릴렌(2-메틸-4(9-페난트릴)-1-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 디페닐실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 디페닐실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디메틸-9-플루오레닐) 지르코늄디클로라이드,
 디페닐실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 디페닐실릴렌(2-메틸- α -아세나프토-1-인데닐)(9-플루오레닐) 지르코늄디클로라이드,
 디페닐실릴렌(2-메틸- α -아세나프토-1-인데닐)(2,7-디메틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 디페닐실릴렌(2-메틸- α -아세나프토-1-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 메틸페닐실릴렌(2-메틸-4(9-페난트릴)-1-인데닐)(9-플루오레닐) 지르코늄디클로라이드,
 메틸페닐실릴렌(2-메틸-4(9-페난트릴)-1-인데닐)(2,7-디메틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 메틸페닐실릴렌(2-메틸-4(9-페난트릴)-1-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 메틸페닐실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 메틸페닐실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디메틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 메틸페닐실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 메틸페닐실릴렌(2-메틸- α -아세나프토-1-인데닐)(9-플루오레닐) 지르코늄디클로라이드,
 메틸페닐실릴렌(2-메틸- α -아세나프토-1-인데닐)(2,7-디메틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 메틸페닐실릴렌(2-메틸- α -아세나프토-1-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 에틸렌(3-메틸-4(9-페난트릴)-1-인데닐)(9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 에틸렌(3-메틸-4(9-페난트릴)-1-인데닐)(2,7-디메틸-9-플루오레닐) 지르코늄디클로라이드,
 에틸렌(3-메틸-4(9-페난트리))-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-플루오레닐) 지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디(트리메틸실릴)-9-(4,5-메틸렌페난트릴))지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌(2,6-디메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-(4,5-메틸렌페난트릴))지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌(2,6-디메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디(트리메틸실릴)-9-(4,5-메틸렌페난트릴))지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-(4,5-메틸렌페난트릴))지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디(트리메틸실릴)-9-(4,5-메틸렌페난트릴))지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디브로모-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,6-디메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디브로모-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-t-부톡시-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,6-디메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-t-부톡시-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디페닐-9-플루오레닐) 지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,6-디메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디페닐-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-i-프로필-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,6-디메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-i-프로필-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,6-디메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디메틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디(트리메틸실릴)-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디브로모-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디-t-부톡시-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디페닐-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디-i-프로필-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디메틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,7-디메틸-4,5-(1-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,7-디메틸-4,5-(1-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디(트리메틸실릴)-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,7-디메틸-4,5-(1-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디브로모-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,7-디메틸-4,5-(1-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디-t-부톡시-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,7-디메틸-4,5-(트리메틸-벤조)-트인데닐)(2,7-디페닐-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

메틸메틸렌(2,7-디메틸-4,5-(1-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디-i-프로필-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,7-디메틸-4,5-(1-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디메틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디(트리메틸실릴)-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,6-디메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,6-디메틸-4,5-벤조-1-이시데닐)(2,7-디(트리메틸실릴)-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸메틸렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디(트리메틸실릴)-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-플루오레닐)지르코늄 η^4 -1-페닐-1,3-펜타디엔,

디메틸실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디(트리메틸실릴)-9-플루오레닐)지르코늄 η^4 -1,4-디페닐부타디엔,

디메틸실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디브로모-9-플루오레닐)지르코늄 η^4 -2,4-헥사디엔,

디메틸실릴렌(2,6-디메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-t-부틸-9-플루오레닐)지르코늄 η^4 -1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

디메틸실릴렌(2,6-디메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디(트리메틸실릴)-9-플루오레닐)지르코늄 η^4 -3-메틸-1,3-펜타디엔,

디메틸실릴렌(2,6-디메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디브로모-9-플루오레닐)지르코늄 η^4 -2,4-헥사디엔,

디페닐실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디트리메틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디페닐실릴렌(2,6-디메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-*t*-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디페닐실릴렌(2,7-디메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-*t*-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디페닐실릴렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디-*t*-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

메틸페닐실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디(트리메틸)실릴-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

메틸페닐실릴렌(2,6-디메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-*t*-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

메틸페닐실릴렌(2,7-디메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-*t*-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

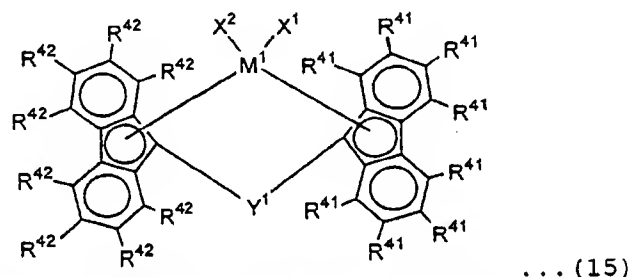
메틸페닐실릴렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디-*t*-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

에틸렌(2-메틸-7-트리메틸실릴-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-*t*-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌(2-메틸-7-트리메틸실릴-4,5-(1-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디-*t*-부틸-9-플루오레닐)지르코늄디클로라이드.

또한, 상기 화합물에서, 지르코늄을, 티탄 또는 하프늄으로 치환한 화합물도 사용할 수 있다.

다음에, 하기식(15)으로 표시되는 천이 금속 화합물을 설명한다.



식 중, M^1 은 주기율표 제3족~제10족으로부터 선택한 천이 금속 원자이고, 주기율표 제4족의 천이 금속 원자가 바람직하며, 더 바람직하게는 티탄, 지르코늄 또는 하프늄이고, 특히 바람직한 것은 지르코늄이다.

R^{41} 과 R^{42} 는 같거나 달라도 좋고, 각각 탄소수 1~40의 탄화수소기, 탄소수 1~40의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기, 할로겐 원자 또는 수소 원자이다.

탄소수 1~40의 탄화수소기의 예는 상기식(13)에서 $R^{11} \sim R^{14}$, $R^{17} \sim R$

²⁰ 및 R^{41} 에 대하여 기술한 동일한 기를 들 수 있다.

산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 및 할로겐 원자의 예는 상기 식(11)에서 R^{25} , R^{26} , R^{27} 및 R^{28} 에 대하여 기술한 같은 기 및 원자를 들 수 있다. R^{41} 및 R^{42} 로 나타내는 기들 중, 서로 인접하는 기들의 일부가 결합하여 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 좋다.

X^1 과 X^2 는 서로 같거나 달라도 좋고, 상기식(11)에서의 X^1 과 X^2

와 같다.

Y^1 은 상기식(11)에서의 Y^1 과 같다.

상기식(15)으로 나타내는 천이 금속 화합물의 예는 아래와 같다:

에틸렌-비스(플루오레닐)디메틸 지르코늄,

에틸렌-비스(플루오레닐)지르코늄디클로라이드

에틸렌-비스(플루오레닐)지르코늄-비스(트리플루오로메탄설폰네이트),

에틸렌-비스(플루오레닐)지르코늄-비스(메탄설폰네이트),

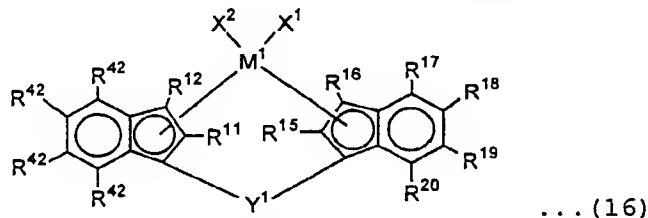
디메틸실릴렌-비스(플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸실릴렌-비스(플루오레닐)지르코늄-비스(트리플루오로메탄설폰네이트),

디페닐실릴렌-비스(플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸에틸렌-비스(플루오레닐)지르코늄디클로라이드,

디메틸에틸렌-비스(2,7-*t*-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 디메틸실릴렌-비스(2,7-*t*-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 디메틸에틸렌-비스(3,6-*t*-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 디메틸실릴렌-비스(3,6-*t*-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드,
 N,N-디페닐아미노보리리덴-비스(플루오레닐)지르코늄디클로라이드.
 다음에, 하기식(16)으로 표시되는 천이 금속 화합물을 설명한다.



식 중, M' 은 주기율표 제4족의 천이 금속 원자이고, 구체적으로는 티탄, 지르코늄 또는 하프늄이고, 바람직한 것은 지르코늄이다.

R^{11} , R^{12} , $R^{15} \sim R^{20}$, 및 R^{42} 는 같거나 달라도 좋고, 각각 탄소수 1~40의 탄화수소기, 탄소수 1~40의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기, 할로겐 원자 또는 수소 원자이다.

탄소수 1~40의 탄화수소기의 예는 상기식(13)에서 $R^{11} \sim R^{14}$, $R^{17} \sim R$

20 및 R^{41} 에 대하여 기술한 동일한 기를 들 수 있다.

산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 및 할로겐 원자의 예는 상기 식(11)에서 R^{25} , R^{26} , R^{27} 및 R^{28} 에 대하여 기술한 같은 기 및 원자를 들 수 있다. R^{11} , R^{12} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} 및 R

42 로 나타내는 기들 중, 서로 인접하는 기들의 일부가 결합하여 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 좋다.

X^1 과 X^2 는 서로 같거나 달라도 좋고, 상기식(11)에서의 X^1 과 X^2

와 같다.

Y^1 은 상기식(11)에서의 Y^1 과 같다.

상기식(16)으로 표시되는 천이 금속 화합물의 예로는 상기식(11a) 또는 (11b)의 화합물에 대하여 예시한 동일 화합물을 들 수 있다.

상기 화합물에서 지르코늄을 티탄 또는 하프늄으로 치환한 화합물도 사용할 수 있다.

상기 천이 금속 화합물(A)은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

(B-1) 유기 알루미늄 옥시화합물

본 발명에 사용되는 유기 알루미늄 옥시화합물(B-1)은 종래 공지인 알루미늄산("알루미늄산"이라고도 함)이어도 좋고, 또 특개평2-78687호 공보에 예시되어 있는 벤젠 불용성의 유기 알루미늄 옥시화합물이어도 좋다.

종래 공지인 알루미늄산은 예를 들면 하기와 같은 방법에 의해 제조할 수 있고, 통상 탄화수소의 용액으로서 얻어진다.

(1) 흡착수를 함유하는 화합물 혹은 결정수를 함유하는 염류, 예를 들어 영화마그네슘 수화물, 황산동 수화물, 황산 알루미늄 수화물, 황산니켈 수화물, 염화제1세륨 수화물 등의 탄화수소 매체 현탁액에, 트리알킬알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물을 첨가하여, 흡착수 혹은 결정수와 유기 알루미늄 화합물을 반응시키는 방법.

(2) 벤젠, 톨루엔, 에틸에테르, 테트라하이드로 퓨란 등의 매체 중에서, 트리알킬알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물에 직접물이나 얼음이나 수증기를 작용시키는 방법.

(3) 데칸, 벤젠, 톨루엔 등의 매체 중에서 트리알킬알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물에, 디메틸주석옥사이드, 디부틸주석옥사이드 등의 유기 주석 산화물을 반응시키는 방법.

또 이 알루미늄산은 소량의 유기 금속 성분을 함유해도 좋다. 또 회수된 상기의 알루미늄산 용액으로부터 용매 혹은 미반응 유기 알루미늄 화합물을 증류하여 제거한 후, 용매에 재용해하여도 좋다.

알루미늄산의 제조시에 사용되는 유기 알루미늄 화합물의 예로는

트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리-*n*-부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-*sec*-부틸알루미늄, 트리-*tert*-부틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 트리데실알루미늄 등의 트리알킬 알루미늄;

트리스클로헥실알루미늄, 트리스클로옥틸알루미늄 등의 트리스클로 알킬알루미늄;

디메틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄 브로마이드, 디이소부틸알루미늄클로라이드 등의 디알킬알루미늄 할라이드;

디에틸알루미늄하이드라이드, 디이소부틸알루미늄하이드라이드 등의 디알킬알루미늄하이드라이드;

디메틸알루미늄에톡사이드, 디에틸알루미늄에톡사이드 등의 디알킬알루미늄 알콕사이드;

디에틸알루미늄페녹사이드 등의 디알킬알루미늄아릴옥사이드를 들 수 있다.

이들 중에서는 트리알킬알루미늄, 트리시클로알킬알루미늄이 바람직하다.

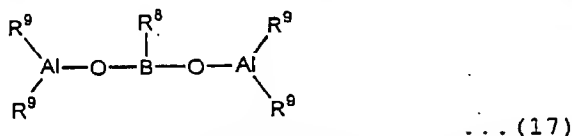
또 알루미늄 산의 제조시에 유기 알루미늄 화합물로서, 식($(i-C_4H_9)_xAl_y$

$(C_5H_{10})_z$ (식 중, x, y, z은 정수이고, $z \geq 2x$ 이다.)으로 나타내는 이소프레닐알루미늄을 사용할 수도 있다.

상기의 유기 알루미늄 화합물은 2종 이상 조합하여 사용할 수도 있다.

알루미늄 산의 제조시에 사용되는 용매로는 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 쿠엔, 시엔 등의 방향족 탄화수소; 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 헥사데칸, 옥타데칸 등의 지방족 탄화수소; 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로옥탄, 메틸시클로펜탄 등의 지환족 탄화수소; 가솔린, 등유, 경유 등의 석유 유문, 및 상기 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 지환족 탄화수소의 할로겐화물(염소화물, 브롬화물 등) 등의 탄화수소 용매를 들 수 있다. 또한 에틸에테르, 테트라하이드로 퓨란 등의 에테르류를 사용할 수도 있다. 이들 용매 중, 특히 방향족 탄화수소가 바람직하다.

본 발명에 사용되는 유기 알루미늄 옥시화합물은 예를 들어 붕소를 함유하는 유기 알루미늄 옥시화합물이며, 하기식(17)으로 표시된다.



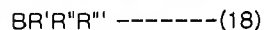
식 중, R^9 은 탄소수 1~10의 탄화수소기이며, 각각의 R^9 은 같거나 달라도 좋고, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 탄소수 1~10의 탄화수소기이다.

(B-2) 이온화 이온성 화합물

본 발명에 사용되는, 상기 천이 금속 화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-2)(이하 "이온화 이온성 화합물"이라 하는 경우가 있음)로는 특허평1-501950호 공보, 특허평1-502036호 공보, 특개평3-179005호 공보, 특개평3-179006호 공보, 특개평3-207703호 공보, 특개평3-207704호 공보, 미국특허 5321106호등에 기재된 루이스산, 이온성 화합물 및 보란 화합물 및 카보란 화합물을 들 수 있다. 헤테로폴리 화합물 및 이소폴리화합물도 사용할 수 있다.

루이스산의 예로는 마그네슘 함유 루이스산, 알루미늄 함유 루이스산 및 붕소 함유 루이스산을 들 수 있다. 이들 중 붕소 함유 루이스산이 바람직하다. 이온성 화합물은 양이온성 화합물과 음이온성 화합물로 된 염이다. 이 음이온은 천이 금속 화합물과 반응하여 상기 천이 금속 화합물을 양이온으로 하여 이온쌍을 형성하므로, 상기 천이 금속 양이온 중은 안정화된다. 상기 음이온의 예로는 유기 붕소 화합물 음이온, 유기 비소 화합물 음이온 및 유기 알루미늄 화합물 음이온을 들 수 있다. 상대적으로 벌키하여 천이 금속 양이온 중을 안정화시키는 것들이 바람직하다.

붕소 원자를 함유하는 루이스산의 예는 하기식(18)으로 표시되는 화합물이다;



식 중, R' , R'' 및 R''' 은 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 불소 원자 또는, 몰소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기 등의 치환기를 가져도 좋은 페닐기를 나타낸다.

상기식(18)으로 표시되는 화합물의 예로는 트리 플루오로보론, 트리페닐보론, 트리스(4-플루오로페닐)보론, 트리스(3,5-디플루오로페닐)보론, 트리스(4-플루오로메틸페닐)보론, 트리스(펜타 플루오로페닐)보론, 트리스(p-톨릴)보론, 트리스(o-톨릴)보론, 트리스(3,5-디메틸페닐)보론, 트리스(3,5-디(트리플루오로메틸페닐))보론을 들 수 있다. 이들 중에서는 트리스(펜타플루오로페닐)보론이 바람직하다.

이온성 화합물은 양이온성 화합물과 음이온성 화합물로 되는 염이다. 음이온은 상기 천이 금속 화합물과 반응하여 상기 천이 금속 화합물을 양이온화하여 이온쌍을 형성함으로써, 상기 천이 금속 양이온 중을 안정화시키는 작용을 한다. 이러한 음이온으로는 유기 붕소 화합물 음이온, 유기 비소 화합물 음이온 및 유기 알루미늄 화합물 음이온을 들 수 있고, 비교적 벌키하여 천이 금속 양이온 중을 안정화시키는 음이온이 바람직하다. 양이온으로는 금속 양이온, 유기 금속 양이온, 카보늄 양이온, 트리피륨 양이온, 옥소늄 양이온, 설포늄 양이온, 포스포늄 양이온 및 암모늄 양이온을 들 수 있고, 더욱 상세하게는 트리페닐카베늄 양이온, 트리부틸암모늄 양이온, N,N-디메틸암모늄 양이온 및 페로세늄 양이온을 들 수 있다.

이들 중, 음이온으로서 붕소 화합물을 함유하는 이온성 화합물이 바람직하다.

상기 트리알킬 치환 암모늄염의 예는 다음과 같다;

트리에틸암모늄테트라(페닐)보론,

트리프로필암모늄테트라(페닐)보론,

트리(n-부틸)암모늄테트라(페닐)보론,

트리에틸암모늄테트라(p-톨릴)보론,

트리메틸암모늄테트라(o-톨릴)보론,

트리부틸암모늄테트라(펜타플루오로페닐)보론,

트리프로필암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론,

트리부틸암모늄테트라(m,m-디메틸페닐)보론,

트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론,

트리(n-부틸)암모늄테트라(o-톨릴)보론,

트리(n-부틸)암모늄테트라(4-플루오로페닐)보론.

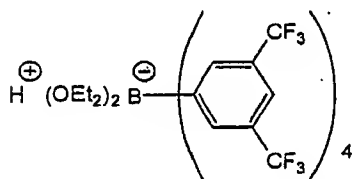
N,N-디알킬아닐리늄염의 예는 N,N-디메틸아닐리늄테트라(페닐)보론, N,N-디에틸아닐리늄테트라(페닐)보론, N,N-2,4,6-펜타메틸아닐리늄테트라(페닐)보론을 들 수 있다.

디알킬암모늄염의 예로는

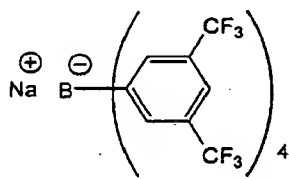
디(n-프로필)암모늄테트라(펜타플루오로페닐)보론 및 디시클로헥실 암모늄테트라(페닐)보론을 들 수 있다.

트리아릴포스포늄염의 예로는 트리페닐포스포늄테트라(페닐)보론, 트리(메틸페닐)포스포늄테트라(페닐)보론 및 트리(디메틸페닐)포스포늄 테트라(페닐)보론을 들 수 있다.

또한 붕소 원자를 함유하는 이온성 화합물로는, 트리페닐카베늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄테트라키스 (펜타플루오로페닐)보레이트, 페로세늄테트라(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐케베늄펜타페닐시클로펜타디에닐 착화합물, N,N-디에틸아닐리늄 펜타페닐시클로펜타디에닐 착화합물 및 하기식 (19) 또는 (20)으로 표시되는 붕소 화합물을 들 수 있다.



... (19)



... (20)

또 붕소 원자를 함유하는 이온성 화합물로서, 하기의 화합물을 사용할 수도 있다. (다음의 이온성 화합물에서, 대향 이온은 트리(n-부틸)암모늄이지만 이것에 한정되지 않는다.)

음이온의 염의 예로는,

비스[트리(n-부틸)암모늄]노나보레이트,

비스[(n-부틸)암모늄]데카보레이트,

비스[트리(n-부틸)암모늄]운데카보레이트,

비스[트리(n-부틸)암모늄]도데카보레이트,

비스[트리(n-부틸)암모늄]데카클로로데카보레이트,

비스[트리(n-부틸)암모늄]도데카클로로도데카보레이트,

트리(n-부틸)암모늄-1-카바데카보레이트,

트리(n-부틸)암모늄-1-카바운데카보레이트,

트리(n-부틸)암모늄-1-카바도데카보레이트,

트리(n-부틸)암모늄-1-트리메틸실릴-1-카바데카보레이트,

트리(n-부틸)암모늄브로모-1-카바도데카보레이트를 들 수 있다.

보란 화합물, 카보란 착화합물 및 카보란 음이온의 염의 예로는

데카보란(14), 7,8-디카바운데카보란(13), 2,7-디카바운데카보란(13), 운데카하이드리도-7,8-디메틸-7,8-디카바운데카보란, 데카하이드리도-11-메틸-2,7-디카바운데카보란, 트리(n-부틸)암모늄-6-카바데카보레이트 (14), 트리(n-부틸)암모늄-6-카바데카보레이트(12), 트리(n-부틸)암모늄-7-카바운데카보레이트(13), 트리(n-부틸)암모늄-7,8-디카바운데카보레이트 (12), 트리(n-부틸)암모늄-2,9-디카바운데카보레이트 (12), 트리(n-부틸)암모늄도데카하이드리도-8-메틸-7,9-디카바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄운데카하이드리도-8-메틸-7,9-디카바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄운데카하이드리도-8-부틸-7,9-디카바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄운데카하이드리도-8-알릴-7,9-디카바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄운데카하이드리도-9-트리메틸실릴-7,8-디카바운데카보레이트, 트리(n-부틸)암모늄운데카하이드리도-4,6-디브로모-7-카바운데카보레이트를 들 수 있다.

카보란 화합물 및 카보란의 영의 예로는 4-카바노나보란(14), 1,3-디카바노나보란(13), 6,9-디카바데카보란(14), 도데카하이드리도-1-페닐-1,3-디카바노나보란, 도데카하이드리도-1-메틸-1,3-디카바노나보란, 운데카하이드리도-1,3-디메틸-1,3-디카바노나보란을 들 수 있다.

또한 붕소 원자를 함유하는 이온성 화합물로는, 이하와 같은 금속 카보란의 영 및 금속 보란 응이온도 사용할 수 있다. (하기 이온성 화합물에서 대항 이온은 트리(n-부틸)양모늄이지만 이것에 한정되지 않는다.)

트리(n-부틸)양모늄비스(노나하이드리도-1,3-디카바노나보레이트) 코발테이트(III), 트리(n-부틸)양모늄비스(운데카하이드리도-7,8-디카바운데카보레이트)페레이트(III), 트리(n-부틸)양모늄비스(운데카하이드리도-7,8-디카바운데카보레이트)코발테이트(III), 트리(n-부틸)양모늄비스(운데카하이드리도-7,8-디카바운데카보레이트)니켈레이트(III), 트리(n-부틸)양모늄비스(운데카하이드리도-7,8-디카바운데카보레이트)큐프레이트(III), 트리(n-부틸)양모늄비스(운데카하이드리도-7,8-디카바운데카보레이트)아우레이트(III), 트리(n-부틸)양모늄비스(노나하이드리도-7,8-디메틸-7,8-디카바운데카보레이트)페레이트(III), 트리(n-부틸)양모늄비스(노나하이드리도-7,8-디메틸-7,8-디카바운데카보레이트)크로메이트(III), 트리(n-부틸)양모늄비스(트리브로모옥타하이드리도-7,8-디카바운데카보레이트)코발테이트(III), 트리(n-부틸)양모늄비스(도데카하이드라이드 디카바도데카보레이트)코발테이트(III), 비스[트리(n-부틸)양모늄]비스(도데카하이드라이드 데카보레이트)니켈레이트(III), 트리스[트리(n-부틸)양모늄]비스(운데카하이드리도-7-카바운데카보레이트)크로메이트(III), 비스[트리(n-부틸)양모늄]비스(운데카하이드리도-7-카바운데카보레이트) 망가네이트(IV), 비스[트리(n-부틸)양모늄]비스(운데카하이드리도-7-카바운데카보레이트)코발테이트(III), 비스[트리(n-부틸)양모늄]비스(운데카하이드리도-7-카바운데카보레이트)니켈레이트(IV)를 사용할 수 있다.

또, 붕소 원자를 함유하는 이온성 화합물의 예로는 이하와 같은 화합물을 더 들 수 있다.

트리페닐카베늄테트라키스((2,3,5,6-테트라플루오로-4-트리아소프로 필실릴)페닐)보레이트,

N,N-디메틸아닐리늄테트라키스((2,3,5,6-테트라플루오로-4-트리아소프로 필실릴)페닐)보레이트,

트리페닐카베늄테트라키스((2,3,5,6-테트라플루오로-4-디메틸-t-부틸실릴)페닐)보레이트,

N,N-디메틸아닐리늄테트라키스((2,3,5,6-테트라플루오로-4-디메틸-t-부틸실릴)페닐)보레이트,

트리페닐카베늄비스(옥타플루오로비페닐렌)보레이트,

N,N-디메틸아닐리늄비스(옥타플루오로비페닐렌)보레이트,

트리페닐카베늄비스(옥타플루오로-1,1'-스피로)비보로늄 및

N,N-디메틸아닐리늄비스(옥타플루오로-1,1'-스피로)비보로늄.

상기 헤테로폴리 화합물은 실리콘, 인, 티탄, 게르마늄, 비소 및 주석으로부터 선택한 원자 및, 바나듐, 니오븀, 몰리브덴 및 텅스텐으로부터 선택한 하나 이상의 원자로 되어 있다. 상기 화합물의 예로는 포스포바나듐산, 게르마노바나듐산, 아르세노바나듐산, 포스포니오빈산, 게르마노니오빈산, 실리코모리브딘산, 포스포몰리브딘산, 티타노몰리브딘산, 게르마노몰리브딘산, 아르세노몰리브딘산, 스타노몰리브딘산, 포스포텅스틴산, 게르마노텅스틴산, 스타노텅스틴산, 포스포몰리브도바나듐산, 포스포텅스토바나듐산, 게르마노텅스토바나듐산, 포스포몰리브도텅스토바나듐산, 게르마노모리브도텅스토바나듐산, 포스포몰리브도텅스틴산, 포스포몰리브도니오빈산, 이들 산의 영(구체적으로, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨과 같은 주기율표 제1족 또는 제2족의 금속과 이들 산의 영) 및 트리페닐에틸영과 같은 상기 산의 유기 영을 들 수 있다.

상기 이온화 이온성 화합물은 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

(B-3) 유기 알루미늄 화합물

본 발명에 사용되는 유기 알루미늄 화합물(B-3)은 하기식(21)으로 나타낼 수 있다.



식 중, R^a 는 탄소수 1~12의 탄화수소기를 나타내고, X는 할로겐 원자 또는 수소 원자를 나타내고, n은 1~3이다.

상기식(21)에서, R^a 는 탄소수 1~12의 탄화수소기, 예를 들어 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기이다. 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 이소부틸기, 펜틸기, 헥실기, 옥틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 페닐기 및 톨릴기를 들 수 있다.

상기 유기 알루미늄 화합물의 예로는:

트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아소프로필알루미늄, 트리아소부틸알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 트리-2-에틸헥실알루미늄 등의 트리알킬알루미늄;

이소프레닐알루미늄 등의 알케닐알루미늄;

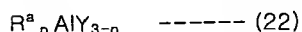
디메틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드, 디이소프로필 알루미늄클로라이드, 디이소부틸알루미늄클로라이드 및 디메틸알루미늄 브로마이드 등의 디알킬알루미늄 할라이드;

에틸알루미늄세스키클로라이드, 에틸알루미늄세스키클로라이드, 이소프로필알루미늄세스키클로라이드, 부틸알루미늄세스키클로라이드 및 에틸알루미늄세스키브로마이드 등의 알킬알루미늄세스키할라이드;

에틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄디클로라이드, 이소프로필 알루미늄디클로라이드 및 에틸알루미늄디브로마이드 등의 알킬알루미늄 디할라이드;

디에틸알루미늄하이드라이드 및 디이소부틸알루미늄하이드라이드 등의 알킬알루미늄하이드라이드를 들 수 있다.

또한 유기 알루미늄 화합물(B-3)으로서, 하기식(22)으로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.



식 중, R^a 는 상기와 같고, Y는 $-OR^b$ 기, $-OSiR^c_3$ 기, $-OAlR^d$

$_2$ 기, $-NR^e_2$ 기, $-SiR^f_3$ 기 또는 $-N(R^g)AlR^h_2$ 기이고, n은 1 또는 2이고, R^b , R

c , R^d 및 R^h 는 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 이소부틸기, 시클로헥실기 및 페닐기이고, R^e 는 수소, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 페닐기 및 트리메틸기이고, R^f 및 R^g 는 메틸기 및 에틸기이다.

상기 유기 알루미늄 화합물의 예로는 다음 화합물을 들 수 있다.

(i) $R^a_n Al(OR^b)_{3-n}$ 으로 표시되는 화합물, 예를 들어

디메틸알루미늄메톡사이드, 디에틸알루미늄메톡사이드 및 디이소부틸알루미늄메톡사이드 등;

(ii) $R^a_n Al(OSiR^c_3)_{3-n}$ 으로 표시되는 화합물, 예를 들어

$(C_2H_5)_2 Al(OSi(CH_3)_3)$, $(iso-C_4H_9)_2 Al(OSi(CH_3)_3)$ 및 $(iso-C_4H_9)_2 Al(OSi(C$

$_2H_5)_3$) 등;

(iii) $R^a_n Al(OAlR^d_2)_{3-n}$ 으로 표시되는 화합물, 예를 들어

$(C_2H_5)_2 Al(OAl(C_2H_5)_2)$ 및 $(iso-C_4H_9)_2 Al(OAl(iso-C_4H_9)_2)$ 등;

(iv) $R^a_n Al(NR^e_2)_{3-n}$ 으로 표시되는 화합물, 예를 들어

$(CH_3)_2 Al(N(C_2H_5)_2)$, $(C_2H_5)_2 Al(NH(CH_3))$, $(CH_3)_2 Al(NH(C_2H_5))$, $(C_2H_5)_2 Al[N(Si(CH_3)_3)_2]$ 4

$_2 Al(NH(CH_3))$, $(CH_3)_2 Al(NH(C_2H_5))$, $(C_2H_5)_2 Al[N(Si(CH_3)_3)_2]$ 4

(v) $R^a_n Al(SiR^f_3)_{3-n}$ 으로 표시되는 화합물, 예를 들어

$(iso-C_4H_9)_2 Al(Si(CH_3)_3)$ 등.

본 발명에서는 이들 중에서, $R^a_3 Al$, $R^a_n Al(OR^b)_{3-n}$ 및 $R^a_n Al(OAlR^d_2)_{3-n}$ 으로 표시되는 유기 알루미늄 화합물이 바람직하다. R^a 가 이소알킬기이고, n=2인 화합물이 특히 바람직하다.

이들 유기 알루미늄 화합물은 2종 이상 조합하여 사용할 수도 있다.

본 발명에 사용되는 올레핀 중합용 촉매는 상기 천이 금속 화합물(A)과, 유기 알루미늄 옥시화합물(B-1), 이온화 이온성 화합물(B-2) 및 유기 알루미늄 화합물(B-3)로부터 선택하는 적어도 1종의 화합물로 되어 있다. 예를 들어 천이 금속 화합물(A)이 시클로펜타디에닐 끝결을 갖는 리간드를 함유하는 경우, 상기 촉매는 상기 화합물(A) 및 유기 알루미늄 옥시화합물(B-1) 및/또는 이온화 이온성 화합물(B-2), 필요에 따라서 유기 알루미늄 화합물(B-3)로 된다.

본 발명에 사용되는 올레핀 중합용 촉매는 천이 금속 화합물(A)과, 유기 알루미늄 옥시화합물(B-1), 이온화 이온성 화합물(B-2) 및 유기 알루미늄 화합물(B-3)로부터 선택한 적어도 1개의 성분이 입자상 당체에 담지되어 되는 고체상 촉매, 또는 입자상 당체, 천이 금속 화합물(A), 유기 알루미늄 옥시화합물(B-1)(또는 이온화 이온성 화합물(B-2)), 예비 중합에 의해 생성되는 올레핀 중합체, 및 필요에 따라서 유기 알루미늄 화합물(B-3)로 되는 예비 중합 촉매일 수 있다.

고체상 촉매 및 예비 중합 촉매에 사용되는 입자상 당체는 입경이 10~300 μ m, 바람직하게는 20~200 μ m의 과립상 또는 미립자상 고체 형태의 무기 또는 유기 화합물이다.

이 중 무기 당체의 바람직한 예는 다공질 산화물, 무기 염화물, 점토, 점토 광물 및 이온교환성 층상 화합물이다. 다공질 산화물의 예로는 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , ThO_2 및, 이들 산화물을 함유하는 혼합물(예를 들어 SiO_2-MgO , $SiO_2-Al_2O_3$, SiO_2-TiO_2 , $SiO_2-V_2O_5$, $SiO_2-Cr_2O_3$, SiO_2-TiO

$_2-MgO$)을 들 수 있다. 이들 중에서 주성분으로 SiO_2 및/또는 Al_2O_3 을 함유하는 화합물이 바람직하다.

또한, 상기 무기 산화물은 소량의 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $CaCO_3$

, $MgCO_3$, Na_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, $BaSO_4$, KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$ 등을 포함할 수 있다.

, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_2O , K_2O , Li_2O 등의 탄산염, 황산염, 질산염 및 산화물 성분을 함유하여도 좋다.

이러한 입자상 담체는 그 종류 및 제법에 따라 특성이 다르지만, 비표면적이 $50\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 $100\sim 700\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 세공 용적이 $0.3\sim 2.5\text{cm}^3/\text{g}$ 이 바람직하다. 상기 입자상 담체는 사용하기에 앞서 필요에 따라 $100\sim 1000^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $150\sim 700^\circ\text{C}$ 의 온도에서 소성하여도 좋다.

또한 미립자 담체는 예를 들어 입경이 $10\sim 300\mu\text{m}$ 인 과립상 또는 미립자상 유기 화합물이다. 이들 유기 화합물의 예는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐 또는 4-메틸-1-펜텐 등의 탄소수 2~14의 α -올레핀을 주성분으로 하여 제조되는 (공)중합체, 및 비닐시클로헥산 또는 스티렌을 주성분으로 하여 제조되는 (공)중합체를 들 수 있다.

본 발명에서 사용할 수 있는 무기 염화물의 예로는 MgCl_2 , MgBr_2 , MnCl_2 및 MnBr_2 을 들 수 있다. 이 무기 염화물은 그대로 사용해도 좋고, 또는 예를 들어 불밀 또는 진동밀에 의해 분쇄한 후에 사용해도 좋다. 또한 상기 무기 염화물은 알콜 등의 용매에 이 무기 염화물을 용해시킨 후, 석출제에 의해 석출시켜 얻은 미립자로서 사용할 수도 있다.

본 발명에서 담체로서 사용할 수 있는 점토는 통상 점토 광물을 주성분으로 구성된다. 또한, 이온교환성 층상 화합물은 이온결합 등에 의해 형성되는 면이 서로 약한 결합력으로 평행하게 적층되는 결정 구조를 갖는 화합물이고, 여기에 함유된 이온은 교환할 수 있다. 대부분의 점토 광물은 이온교환성 층상 화합물이다. 본 발명에서 사용할 수 있는 점토, 점토광물 및 이온교환성 층상 화합물은 천연산에 한정되지 않고, 합성물을 포함한다.

이러한 점토, 점토광물 또는 이온교환성 층상 화합물의 예로는 점토, 점토광물 및 6방세밀 패킹형, 안티온형, CdCl_2 형 및 CdI_2 형 등의 층상 결정 구조를 갖는 이온 결정성 화합물을 들 수 있다.

상기 점토 및 점토광물의 구체적인 예로는 카올린, 벤토나이트, 목질 점토(kibushi clay), 가이로메 점토, 말로판, 히신게라이트(hisingerite), 파이로필라이트(pyrophyllite), 운모군, 몬모릴로나이트군, 버미큘라이트, 클로라이트, 팔리고스카이트, 카오리나이트, 나크라이트, 딕카이트 및 할로이사이트를 들 수 있다. 이온교환성 층상 화합물로는 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$

β_2 , $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$, $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}$

$\beta_2\text{O}$, $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$, $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 등의 다가 금속의 결정성 산염을 들 수 있다.

상기 점토, 점토광물 또는 이온교환성 층상 화합물은 수은침투법에 의하여 반경 20 이상의 세공 용적을 측정하였을 때, 0.1cc/g 이상의 세공 용적을 갖는 것이 바람직하며, $0.3\sim 5\text{cc/g}$ 의 세공 용적을 갖는 것이 특히 바람직하다. 상기 세공 용적은 수은 포로시미터를 사용한 수은침투법에 의해서, 세공 반경 $20 \sim 3 \times 10^4$ 에서 측정된다.

세공 반경 20이상의 세공 용적이 0.1cc/g 보다 작은 화합물을 담체로서 사용한 경우에는, 높은 중합 활성이 얻어지기 어려운 경향이 있다.

본 발명에서 사용되는 점토와 점토 광물은 화학 처리를 하는 것도 바람직하다. 사용가능한 표면 처리의 예로는 표면에 부착된 불순물을 제거하는 처리 및 점토의 결정 구조에 영향을 주는 처리를 들 수 있다.

상기 화학 처리의 예로는 산처리, 알칼리 처리, 염 처리 및 유기물 처리를 들 수 있다. 상기 산처리는 표면의 불순물을 제거할 뿐만 아니라, 결정 구조 중의 Al, Fe 및 Mg 등의 양이온을 용출시켜서 표면적을 증대시킨다. 상기 알칼리 처리는 점토의 결정구조를 파괴하여, 점토의 구조에 변화를 일으킬 수 있다. 상기 염 처리 및 유기물 처리는 예를 들어 이온 복합체, 분자 복합체 또는 유기 유도체를 형성하여, 표면적이나 층간 거리를 변경시킬 수 있다.

상기 이온교환성 층상 화합물은, 이온 교환성을 이용하여 층간의 교환성 이온을 다른 크고 벌키한 이온과 교환하여 층간 거리를 확대한 층상 화합물이어도 좋다. 상기 벌키한 이온은 층상 구조를 지지하는 지주 역할을 담당하며, 통상, "충전제(pillar)"라고 한다. 또, 이와 같이 층상 화합물의 층간에 다른 물질을 도입하는 것을 "인터칼레이션(intercalation)"이라고 한다. 인터칼레이션되는 게스트 화합물의 예로는 TiCl_4 및 ZrCl_4 등의 양이온성 무기 화합물; $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Zr}(\text{OR})_4$, $\text{PO}(\text{OR})_3$ 및 $\text{B}(\text{OR})_3$ (R은 탄화수소기 등)등의 금속 알콕사이드; $[\text{Al}_3\text{O}_4$

$(\text{OH})_{24}^{7+}$, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 및 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ 등의 금속 수산화물 이온을 들 수 있다. 상기 화합물은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용된다.

상기 화합물의 인터칼레이션은 $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{Al}(\text{OR})_3$ 및 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ (R은 탄화수소기 등)등의 금속 알콕사이드를 가수분해하여 얻은 중합체, 또는 SiO_2 등의 콜로이드상 무기 화합물의 존재하에서 행하여도 좋다. 상기 충전제의 예로는 상기 금속 수산화물 이온을 층간에 인터칼레이션한 후에, 가열 탈수하여 제조되는 산화물을 들 수 있다.

상기한 점토, 점토광물 및 이온교환성 층상 화합물은 그대로 사용해도 좋고, 또는 이들을 불밀, 시빙(sieving) 등의 처리를 한 후에 사용해도 좋다. 또한, 물출착시키고, 혹은 가열 탈수한 후에 사용해도 좋다. 이 점토, 점토광물 및 이온교환성 층상 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

상기 재료 중, 바람직한 것은 점토 또는 점토 광물이고, 구체적으로 몬모릴로나이트, 버미큘라이트, 헥토라이트, 테니오라이트 및 합성 운모가 바람직하다.

본 발명에 사용하는 올레핀 중합 촉매는 다음의 유기 실리콘 화합물(C) 및/또는 다음의 디아릴아렌 화합물(D)를 함유하여도 좋다.

(C) 유기 실리콘 화합물

본 발명에 사용되는 유기 실리콘 화합물은 하기식(22)으로 표시된다.

$R^1 R^2 R^3 SiH$ ----- (22)

식 중, R^1 , R^2 및 R^3 은 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 수소 원자; 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸 또는 tert-부틸 등의 탄소수 1~4의 알킬기; 페닐 또는 톨릴 등의 탄소수 6~12의 아릴기; 에틸페닐 또는 에틸톨릴 등의 탄소수 7~20의 알킬아릴기; 페닐에틸 또는 벤질 등의 탄소수 7~20의 아릴알킬기; 메톡시, 에톡시, 프로폭시 또는 부톡시 등의 탄소수 1~4의 알콕시기; 3,3,3-트리플루오로프로필 등의 탄소수 3~6의 불화알킬기; 디메틸아미노 등의 탄소수 1~4의 알킬기를 함유하는 디알킬아미노기; $R^6_3 SiO(SiR^6_2 O)_n$ -(단, R^6 은 메틸, 페닐, 3,3,3-트리플루오로프로필, 메톡시 또는 에톡시를 나타내고, n 은 0~9의 정수임)으로 나타내는 실록산 단위를 1~10개 함유하는 디오가노(diorgano) 폴리실록산 쇄를 나타낸다.

이들 중에서는 수소 원자, 메틸, 에틸, 이소프로필, 이소부틸, 3,3,3-트리플루오로프로필, 디메틸아미노 또는 $R^6_3 SiO(SiR^6_2 O)_n$ -으로 나타내는 기가 바람직하다.

상기식(22)으로 표시되는 유기 실리콘 화합물의 바람직한 예로는 페닐실란, 디페닐실란, 페닐메틸실란, 펜타메틸디실록산, 메틸실란 및 디메틸실란을 들 수 있다.

이들 유기 실리콘 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

(D) 디알킬아연 화합물

본 발명에서 필요에 따라 사용되는 디알킬아연 화합물(D)은 하기식(23)으로 표시된다.

$ZnR^4 R^5$ ----- (23)

식 중, R^4 과 R^5 는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, tert-부틸, 헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실 및 에이코실 등의 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다.

이들 중에서, 탄소수 1~12의 알킬기가 바람직하며, 탄소수 1~6의 알킬기가 더 바람직하다.

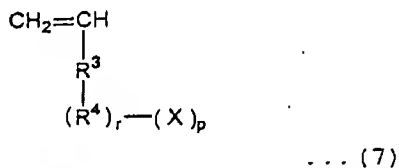
상기식(23)으로 표시되는 디알킬아연 화합물의 바람직한 예로는 디에틸아연, 디이소부틸아연 및 디-n-데실아연을 들 수 있다. 이들 중에서, 디에틸아연이 특히 바람직하다.

이들 디알킬아연 화합물(D)은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

상기 유기 실리콘 화합물(C)과 디알킬아연 화합물(D)은 각각 수소와 조합하여 연쇄 이동제로서 사용할 수 있다. 또, 유기 실리콘 화합물(C)을 연쇄 이동제로서 사용하면, 말단에 실릴기를 갖는 올레핀 중합체가 얻어진다.

탄소수 2~20의 α -올레핀의 예로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 1-펜텐, 3-에틸-1-부텐, 1-헥센, 4-에틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 4,4-디메틸-1-헥센, 4-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 1-에이코센을 들 수 있다. 이들 중에서, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-에틸-1-펜텐, 1-헥센 및 1-옥텐이 바람직하다.

다음에, 하기식(7)으로 나타내는 극성기 함유 단량체를 아래에서 상세하게 설명한다.



R^3 , R^4 , r , X 및 p 는 상기식(3)에서의 R^3 , R^4 , r , X 및 p 와 각각 같다.

상기 극성기 함유 단량체의 예로는 다음 것들을 들 수 있다:

상기식(7)에서 X 가 알콜성 하이드록시기인 화합물, 구체적으로는

알릴알콜, 4-펜텐-1-올, 5-헥센-1-올, 6-헥센-1-올, 7-옥텐-1-올, 8-노넨-1-올, 9-데센-1-올, 10-운데센-1-올 및 11-도데센-1-올 등의 ω -알케닐알콜류;

5-헥센-2-올, 6-헵텐-2-올, 7-옥텐-2-올, 8-노넨-2-올, 9-데센-2-올, 10-운데센-2-올, 6-헵텐-3-올, 7-옥텐-3-올, 8-노넨-3-올, 9-데센-3-올, 10-운데센-3-올, 11-도데센-3-올, 7-옥텐-4-올, 8-노넨-4-올, 9-데센-4-올, 10-운데센-4-올, 8-노넨-5-올, 9-데센-5-올 및 10-운데센-5-올 등의 직쇄 탄화수소기를 갖는 알콜류;

2-에틸-5-헥센-1-올, 3-에틸-6-헵텐-1-올, 3-에틸-7-옥텐-1-올, 4-에틸-8-노넨-1-올, 3-에틸-9-데센-1-올, 2-에틸-10-운데센-2-올, 2,2-디메틸-7-옥텐-1-올, 3-에틸-2-메틸-8-노넨-1-올, 2,2,3-트리메틸-9-데센-1-올 및 2,3,3,4-테트라메틸-10-운데센-2-올 등의 분기 탄화수소기를 갖는 알콜류;

9-데센-1,2-디올, 10-운데센-1,2-디올, 11-도데센-1,2-디올 및 11-도데센-1,2-디올 등의 디올류; 및

10-운데센-1,2,3-트리올 등의 트리올류;

상기식(7)에서 X 가 카복실산기인 화합물, 구체적으로는

3-부텐산, 5-헥센산, 6-헵텐산, 7-옥텐산, 8-노넨산, 9-데센산, 10-운데센산 및 11-도데센산 등의 ω -알케닐 카복실산류;

2-에틸-5-헥센산, 2-에틸-6-헵텐산, 2-에틸-7-옥텐산, 2-에틸-8-노넨산, 2-에틸-9-데센산, 2-에틸-10-운데센산, 2-에틸-11-도데센산, 2-에틸-5-헥센산, 2-에틸-6-헵텐산, 2-에틸-7-옥텐산, 2-에틸-8-노넨산, 2-에틸-9-데센산, 2-에틸-10-운데센산, 2-프로필-5-헥센산, 2-프로필-6-헵텐산, 2-프로필-7-옥텐산, 2-프로필-8-노넨산, 2-프로필-9-데센산, 2-프로필-10-운데센산, 2-부틸-5-헥센산, 2-부틸-6-헵텐산, 2-부틸-7-옥텐산, 2-부틸-8-노넨산, 2-부틸-9-데센산 및 2-부틸-10-운데센산 등의 직쇄 탄화수소기를 갖는 알케닐카복실산류; 및

2-이소프로필-5-헥센산, 2-이소프로필-6-헵텐산, 2-이소프로필-7-옥텐산, 2-이소프로필-8-노넨산, 2-이소프로필-9-데센산, 2-이소프로필-10-운데센산, 2-이소부틸-5-헥센산, 2-이소부틸-6-헵텐산, 2-이소프로필-3-메틸-7-옥텐산, 2-에틸-3-이소프로필-8-노넨산, 3-이소부틸-3-에틸-9-데센산, 2,2-디에틸-10-운데센산 및 2,3,3-트리메틸-11-도데센산 등의 분기 탄화수소기를 갖는 알케닐카복실산류;

상기식(7)에서 X가 카복실산 에스테르인 화합물, 구체적으로는

메틸 3-부테노에이트, 메틸 5-헥세노에이트, 메틸 6-헵테노에이트, 메틸 7-옥테노에이트, 메틸 8-노네노에이트, 에틸 9-데세노에이트, 에틸 10-운데세노에이트, 에틸 11-도데세노에이트, 메틸 5-헥세노에이트, 메틸 6-헵테노에이트, 메틸 7-옥테노에이트, 메틸 8-노네노에이트, 에틸 9-데세노에이트, 에틸 10-운데세노에이트, 에틸 11-도데세노에이트, 이소프로필 5-헥세노에이트, 이소프로필 6-헵테노에이트, 이소프로필 7-옥테노에이트, 이소프로필 8-노네노에이트, 이소프로필 9-데세노에이트, 이소프로필 10-운데세노에이트, 이소프로필 11-도데세노에이트, 부틸 5-헥세노에이트, 부틸 6-헵테노에이트, 부틸 7-옥테노에이트, 부틸 8-노네노에이트, 부틸 9-데세노에이트, 부틸 10-운데세노에이트, 부틸 11-도데세노에이트, 펜틸 5-헥세노에이트, 펜틸 6-헵테노에이트, 펜틸 7-옥테노에이트, 펜틸 8-노네노에이트, 펜틸 9-데세노에이트, 펜틸 10-운데세노에이트 및 펜틸 11-도데세노에이트 등의 ω -알케닐카복실산 에스테르류;

에틸 2-메틸-5-헥세노에이트, 에틸 2-메틸-6-헵테노에이트, 에틸 2-에틸-7-옥테노에이트, 에틸 2-메틸-8-노네노에이트, 부틸 2-메틸-9-데세노에이트, 에틸 2-메틸-10-운데세노에이트, 부틸 2-에틸-5-헥세노에이트, 에틸 2-에틸-6-헵테노에이트, 이소프로필 2-에틸-5-헥세노에이트, 에틸 2-에틸-8-노네노에이트, 에틸 2-에틸-9-데세노에이트, 에틸 2-에틸-10-운데세노에이트, 메틸 2-프로필-5-헥세노에이트, 메틸 2-프로필-6-헵테노에이트, 메틸 2-프로필-7-옥테노에이트, 메틸 2-프로필-9-데세노에이트, 메틸 2-프로필-10-운데세노에이트, 메틸 2-부틸-7-옥테노에이트, 메틸 2-부틸-8-노네노에이트, 메틸 2-부틸-9-데세노에이트 및 메틸 2-부틸-10-운데세노에이트 등의 직쇄 탄화수소기를 갖는 알케닐카복실산 에스테르류; 및

부틸 2-이소프로필-5-헥세노에이트, 에틸 2-이소프로필-6-헵테노에이트, 메틸 2-이소프로필-7-옥테노에이트, 메틸 2-이소프로필-8-노네노에이트, 부틸 2-이소프로필-9-데세노에이트, 메틸 2-이소프로필-10-운데세노에이트, 메틸 2-이소부틸-5-헥세노에이트, 메틸 2-이소부틸-6-헵테노에이트, 에틸 2-이소프로필-3-메틸-7-옥테노에이트 및 프로필 3-이소부틸-3-메틸-9-데세노에이트 등의 분기 탄화수소기를 갖는 알케닐카복실산 에스테르류;

상기식(7)에서 X가 산무수염기인 화합물, 구체적으로는

(2,7-옥타디에닐)무수 숙신산, 펜타프로페닐 무수 숙신산 및 X가 카복실산기인 상기 예시한 화합물에서 카복실산기가 카복실산 무수염기로 치환된 화합물;

상기식(7)에서 X가 아미노기인 화합물, 구체적으로는

말릴아민, 5-헥센아민, 6-헵텐아민, 7-옥텐아민, 8-노넨아민, 9-데센아민, 10-운데센아민 및 11-도데센아민 등의 ω -알케닐 아민류;

2-메틸-5-헥센아민, 2-메틸-6-헵텐아민, 2-에틸-7-옥텐아민, 2-메틸-8-노넨아민, 2-메틸-9-데센아민, 2-메틸-10-운데센아민, 2-메틸-11-도데센아민, 2-에틸-5-헥센아민, 2-에틸-6-헵텐아민, 2-에틸-7-옥텐아민, 2-에틸-8-노넨아민, 2-에틸-9-데센아민, 2-에틸-10-운데센아민, 2-프로필-5-헥센아민, 2-프로필-6-헵텐아민, 2-프로필-7-옥텐아민, 2-프로필-8-노넨아민, 2-프로필-9-데센아민, 2-프로필-10-운데센아민, 2-부틸-5-헥센아민, 2-부틸-6-헵텐아민, 2-부틸-7-옥텐아민, 2-부틸-8-노넨아민, 2-부틸-9-데센아민 및 2-부틸-10-운데센아민 등의 직쇄 탄화수소기를 갖는 알케닐아민류;

2-이소프로필-5-헥센아민, 2-이소프로필-6-헵텐아민, 2-이소프로필-7-옥텐아민, 2-이소프로필-8-노넨아민, 2-이소프로필-9-데센아민, 2-이소프로필-10-운데센아민, 2-이소부틸-5-헥센아민, 2-이소부틸-6-헵텐아민, 2-이소프로필-3-에틸-7-옥텐아민, 2-메틸-3-이소프로필-8-노넨아민, 3-이소부틸-3-에틸-9-데센아민, 2,2-디에틸-10-운데센아민 및 2,3,3-트리메틸-11-도데센아민 등의 분기 탄화수소기를 갖는 알케닐아민류;

N-에틸-5-헥센아민, N-메틸-6-헵텐아민, N-메틸-7-옥텐아민, N-메틸-8-노넨아민, N-에틸-9-데센아민, N-에틸-10-운데센아민, N-에틸-11-도데센아민, N-에틸-5-헥센아민, N-에틸-6-헵텐아민, N-에틸-7-옥텐아민, N-에틸-8-노넨아민, N-에틸-9-데센아민, N-에틸-10-운데센아민 및 N-에틸-11-도데센아민 등의 N-알킬- ω -알케닐아민류;

N-에틸-6-헵텐-2-아민, N-에틸-7-옥텐-2-아민, N-에틸-8-노넨-2-아민, N-에틸-9-데센-2-아민, N-에틸-10-운데센-2-아민, N-에틸-8-노넨-3-아민, N-에틸-9-데센-3-아민, N-에틸-10-운데센-3-아민, N-에틸-8-노넨-4-아민, N-에틸-9-데센-4-아민 및 N-에틸-10-운데센-4-아민 등의 직쇄 탄화수소기를 갖는 N-알킬알케닐아민류;

N-메틸-2-에틸-5-헥센아민,

N-에틸-2-에틸-6-헵텐아민,

N-메틸-2-에틸-7-옥텐아민,

N-에틸-2-메틸-8-노넨아민,

N-에틸-2-에틸-9-데센아민,

N-메틸-2-메틸-10-운데센아민,

N-메틸-2-에틸-7-옥텐아민,

N-에틸-2-에틸-9-데센아민, 및

N-메틸-2-에틸-10-운데센아민 등의 분기 탄화수소기를 갖는 N-알킬알케닐아민류;

N,N-디메틸-5-헥센아민, N,N-디메틸-6-헵텐아민, N,N-디메틸-7-옥텐아민, N,N-디메틸-8-노넨아민, N,N-디메틸-9-데센아민, N,N-디메틸-10-운데센아민, N,N-디메틸-11-도데센아민, N,N-디메틸-5-헥센아민, N,N-디메틸-6-헵텐아민, N,N-디메틸-7-옥텐아민, N,N-디메틸-8-노넨아민, N,N-디메틸-9-데센아민, N,N-디메틸-10-운데센아민 및 N,N-디메틸-11-도데센아민 등의 N,N-디알킬- ω -알케닐아민류;

N,N-디메틸-6-헵텐-2-아민, N,N-디메틸-7-옥텐-2-아민, N,N-디메틸-8-노넨-2-아민, N,N-디메틸-9-데센-2-아민, N,N-디메틸-10-운데센-2-아민, N,N-디메틸-8-노넨-3-아민, N,N-디메틸-9-데센-3-아민, N,N-디메틸-10-운데센-3-아민, N,N-디메틸-8-노넨-4-아민, N,N-디메틸-9-데센-4-아민 및 N,N-디메틸-10-운데센-4-아민 등의 직쇄 탄화수소기를 갖는 N,N-디알킬알케닐아민류;

N,N-디메틸-2-에틸-5-헥센아민,

N,N-디메틸-2-에틸-6-헵텐아민,

N,N-디메틸-2-에틸-7-옥텐아민,

N,N-디메틸-2-에틸-8-노넨아민,

N,N-디메틸-2-에틸-9-데센아민,

N,N-디메틸-2-에틸-10-운데센아민,

N,N-디메틸-2-에틸-7-옥텐아민,

N,N-디메틸-2-에틸-9-데센아민, 및

N,N-디메틸-2-에틸-10-운데센아민 등의 분기 탄화수소기를 갖는 N,N-디알킬알케닐아민류;

상기식(7)에서 X가 아미드인 화합물, 구체적으로,

알릴아미드, 5-헥센아미드, 6-헵텐아미드, 7-옥텐아미드, 8-노넨아미드, 9-데센아미드, 10-운데센아미드 및 11-도데센아미드 등의 ω -알케닐 아미드류;

6-헵텐-2-아미드, 7-옥텐-2-아미드, 8-노넨-2-아미드, 9-데센-2-아미드, 10-운데센-2-아미드, 8-노넨-3-아미드, 9-데센-3-아미드, 10-운데센-3-아미드, 11-도데센-3-아미드, 8-노넨-4-아미드, 9-데센-4-아미드, 10-운데센-4-아미드, 11-도데센-4-아미드, 9-데센-5-아미드 및 10-운데센-5-아미드 등의 직쇄 탄화수소기를 갖는 알케닐아미드류;

N-메틸-5-헥센아미드, N-메틸-6-헵텐아미드, N-메틸-7-옥텐아미드, N-메틸-8-노넨아미드, N-메틸-9-데센아미드, N-메틸-10-운데센아미드, N-메틸-11-도데센아미드, N-에틸-5-헥센아미드, N-에틸-6-헵텐아미드, N-에틸-7-옥텐아미드, N-에틸-8-노넨아미드, N-에틸-9-데센아미드, N-에틸-10-운데센아미드 및 N-에틸-11-도데센아미드 등의 N-알킬- ω -알케닐아미드류;

N,N-디메틸-5-헥센아미드, N,N-디메틸-6-헵텐아미드, N,N-디메틸-7-옥텐아미드, N,N-디메틸-8-노넨아미드, N,N-디메틸-9-데센아미드, N,N-디메틸-10-운데센아미드, N,N-디메틸-11-도데센아미드, N,N-디메틸-5-헥센아미드, N,N-디메틸-6-헵텐아미드, N,N-디메틸-7-옥텐아미드, N,N-디메틸-8-노넨아미드, N,N-디메틸-9-데센아미드, N,N-디메틸-10-운데센아미드 및 N,N-디메틸-11-도데센아미드 등의 N,N-디알킬- ω -알케닐아미드류;

2-메틸-5-헥센아미드, 2-메틸-6-헵텐아미드, 2-메틸-7-옥텐아미드, 2-메틸-8-노넨아미드, 2-메틸-9-데센아미드, 2-메틸-10-운데센아미드, 2-에틸-5-헥센아미드, 2-에틸-6-헵텐아미드, 2-에틸-7-옥텐아미드, 2-에틸-8-노넨아미드, 2-에틸-9-데센아미드, 2-에틸-10-운데센아미드, 2-에틸-11-도데센아미드, 2-프로필-5-헥센아미드, 2-프로필-6-헵텐아미드, 2-프로필-7-옥텐아미드, 2-프로필-8-노넨아미드, 2-프로필-9-데센아미드, 2-프로필-10-운데센아미드, 2-프로필-11-도데센아미드, 2-부틸-5-헥센아미드, 2-부틸-6-헵텐아미드, 2-부틸-7-옥텐아미드, 2-부틸-8-노넨아미드, 2-부틸-9-데센아미드 및 2-부틸-10-운데센아미드 등의 분기 탄화수소기를 갖는 알케닐아미드류;

N,N-디메틸-2-에틸-5-헥센아미드,

N,N-디메틸-2-에틸-6-헵텐아미드,

N,N-디메틸-2-에틸-7-옥텐아미드,

N,N-디메틸-2-에틸-8-노넨아미드,

N,N-디메틸-2-에틸-9-데센아미드,

N,N-디메틸-2-에틸-10-운데센아미드,

N,N-디메틸-2-에틸-7-옥텐아미드,

N,N-디메틸-2-에틸-9-데센아미드, 및

N,N-디메틸-2-에틸-10-운데센아미드 등의 분기 탄화수소기를 갖는 N,N-디알킬알케닐아미드류;

6-헥센-1,2-디아미드, 7-옥텐-1,2-디아미드, 8-노넨-1,2-디아미드, 9-데센-1,3-디아미드, 10-운데센-1,3-디아미드 및 11-도데센 아미드 등의 알케닐디아미드류;

9-데센-1,2,3-트리아미드 및 10-운데센-1,2,3-트리아미드 등의 알케닐트리아미드류; 및

상기식(7)에서 X가 에폭시기인 화합물, 구체적으로

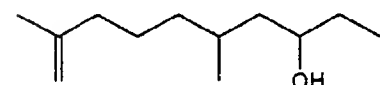
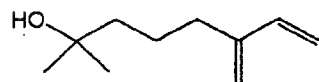
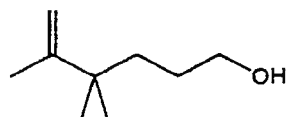
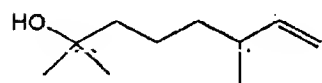
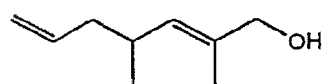
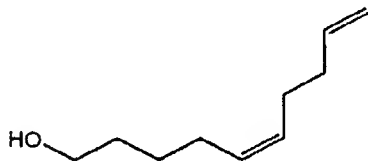
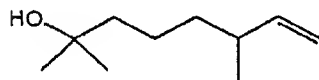
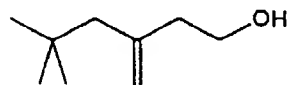
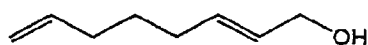
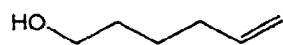
5-헥센에폭사이드, 6-헥텐에폭사이드, 7-옥텐에폭사이드, 8-노넨에폭사이드, 9-데센에폭사이드, 10-운데센에폭사이드 및 11-도데센에폭사이드와 같은 ω -알케닐에폭사이드류; 및

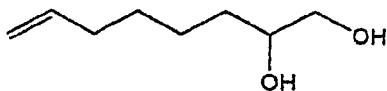
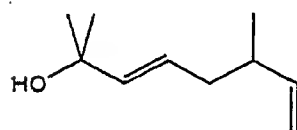
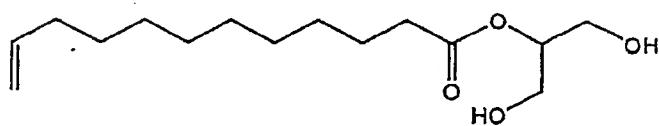
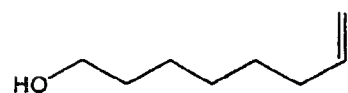
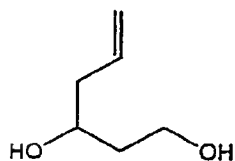
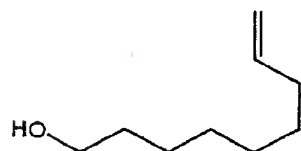
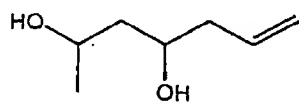
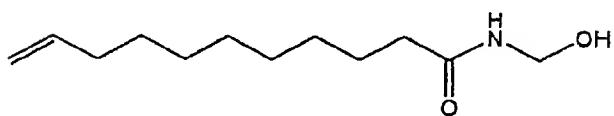
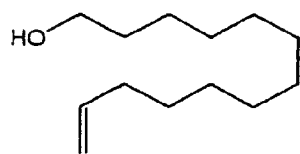
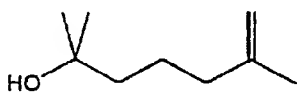
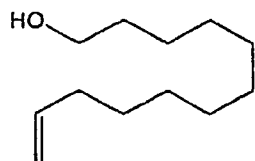
2-메틸-5-헥센에폭사이드, 2-메틸-6-헥텐에폭사이드, 2-메틸-7-옥텐에폭사이드, 2-메틸-8-노넨에폭사이드, 2-메틸-9-데센에폭사이드 및 2-메틸-10-운데센에폭사이드 등의 분기 탄화수소기를 갖는 ω -알케닐에폭사이드류; 및

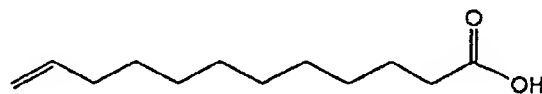
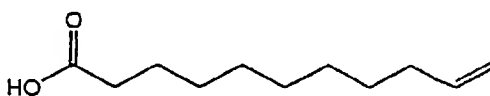
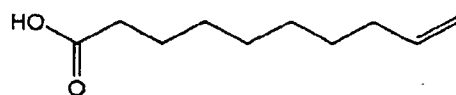
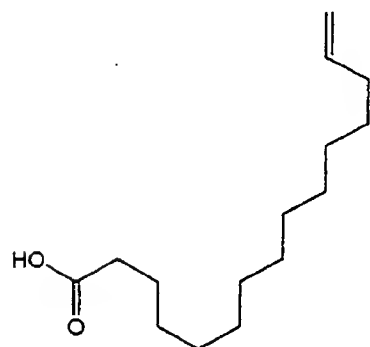
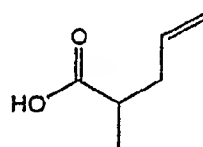
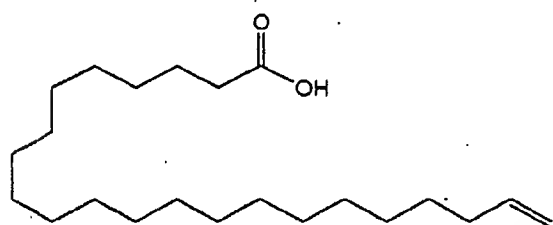
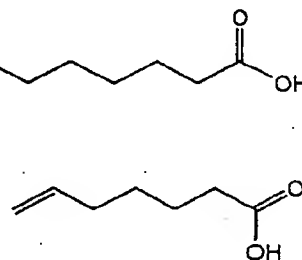
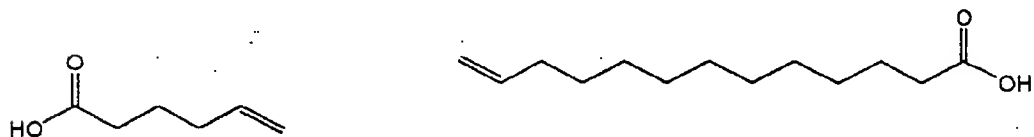
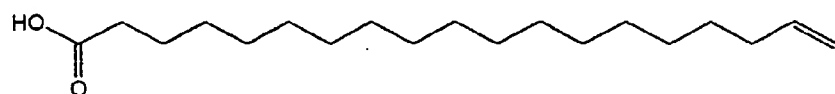
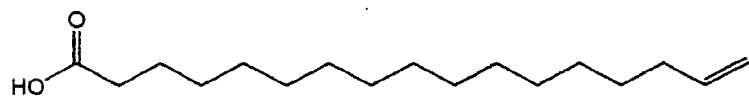
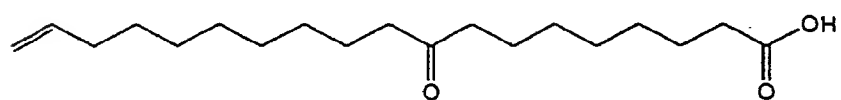
상기식(7)에서 X가 머콕시기인 화합물, 예를 들어 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$

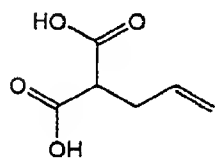
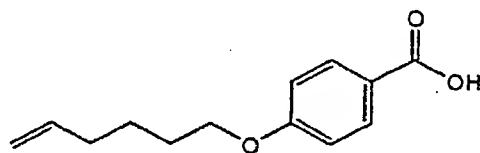
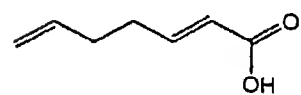
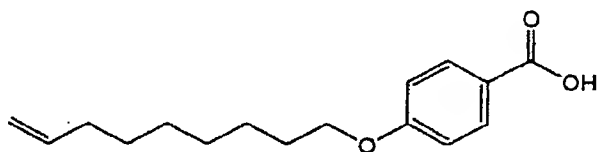
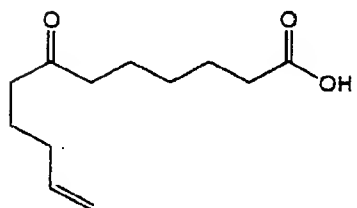
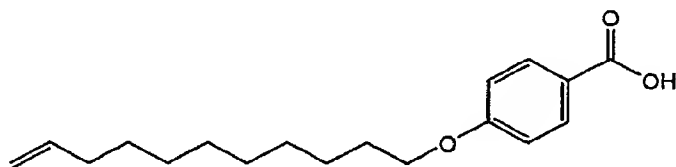
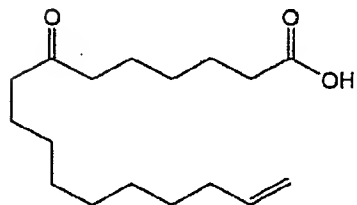
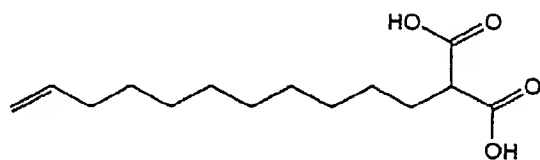
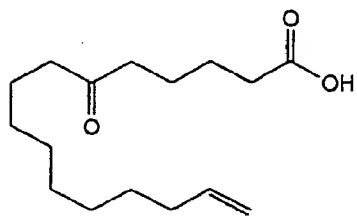
$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ph}-\text{SH}$ 이다.

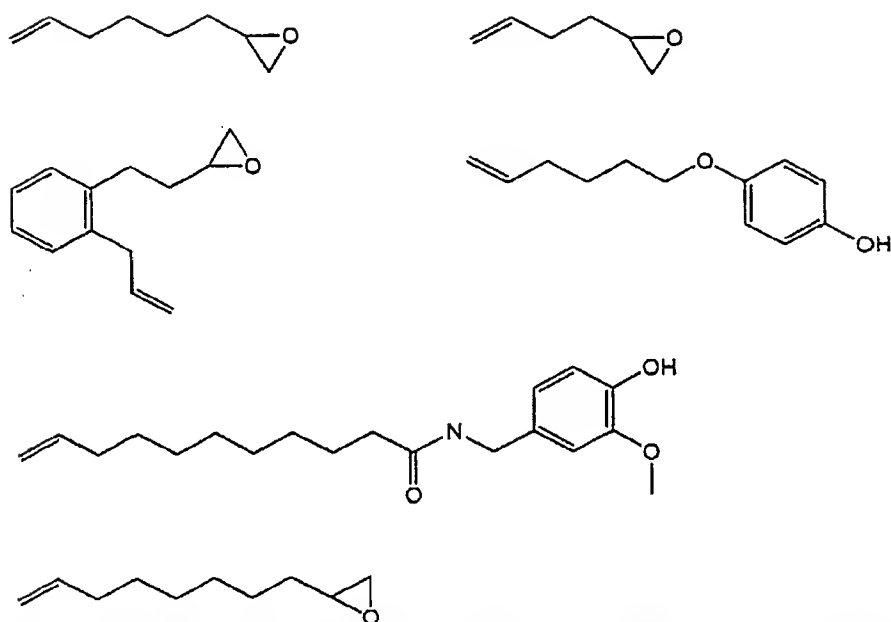
극성기 함유 단량체의 다른 예로는 다음식으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.





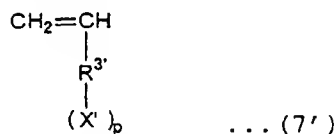






또한 *n*-노닐-1-올, *n*-노닐-1-카복실산, *n*-노닐-1-카보에톡시, 1,2-에폭시-노닐, (6-헥센-1-일) 무수 숙신산, *n*-운데실-1-올, *n*-도데실-1-카복실산, *n*-도데실-1-카보에톡시, 4-헥세닐옥시페놀, 4-헥세닐옥시-티오페놀, *n*-노닐-1-카복사미드, *n*-노닐-1-아미노 및 *n*-노닐-1-N-메틸아미노도 사용할 수 있다.

본 발명의 제1 태양에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제조 방법에서, 상기식(7)으로 나타내는 극성기 함유 단량체는 하기식(7')으로 나타내는 극성기 함유 단량체라도 좋다.



식 중, $\text{R}^{3'}$, p 및 X' 는 상기식(3')에서 $\text{R}^{3'}$, p 및 X' 와 각각 동일하다.

상기식(7')에서 X' 가 -OR인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음의 것을 들 수 있다:

3-메톡시-1-프로펜, 5-메톡시-1-펜텐, 6-메톡시-1-헥센, 7-메톡시-1-헵텐, 8-메톡시-1-옥텐, 9-메톡시-1-노넨, 10-메톡시-1-데센, 11-메톡시-1-운데센, 5-에톡시-1-펜텐, 6-에톡시-1-헥센, 7-에톡시-1-헵텐, 8-에톡시-1-옥텐, 9-에톡시-1-노넨, 10-에톡시-1-데센, 11-에톡시-1-운데센, 5-프로폭시-1-펜텐, 6-프로폭시-1-헥센, 7-프로폭시-1-헵텐, 8-프로폭시-1-옥텐, 9-프로폭시-1-노넨, 10-프로폭시-1-데센, 11-프로폭시-1-운데센, 5-부톡시-1-펜텐, 6-부톡시-1-헥센, 7-부톡시-1-헵텐, 8-부톡시-1-옥텐, 9-부톡시-1-노넨, 10-부톡시-1-데센 및 11-부톡시-1-운데센 등의 ω -알콕시- α -올레핀류;

7-메톡시-7-메틸-1-헵텐, 8-메톡시-8-메틸-1-옥텐, 9-메톡시-8-메틸-1-노넨, 10-메톡시-9-메틸-1-데센, 11-메톡시-7-메틸-1-운데센, 7-에톡시-6-메틸-1-헵텐, 8-에톡시-6-메틸-1-옥텐, 9-에톡시-7-메틸-1-노넨, 10-에톡시-에틸-1-데센, 11-에톡시-8-프로필-1-운데센, 6-프로폭시-6-메틸-1-헵센, 7-프로폭시-7-메틸-1-헵텐, 8-프로폭시-8,8-디메틸-1-옥텐, 9-프로폭시-9-메틸-1-노넨, 10-프로폭시-9,9-디메틸-1-데센, 11-프로폭시-10-메틸-1-운데센; 5-부톡시-5-에틸-1-헵텐, 6-부톡시-6,6-디메틸-1-헵센, 7-부톡시-6-메틸-1-헵텐, 8-부톡시-6-메틸-1-옥텐, 9-부톡시-9-메틸-1-노넨, 10-부톡시-8,8-디메틸-1-데센 및 11-부톡시-8,9-디메틸-1-운데센 등의 분기 탄화수소기를 갖는 에테르류;

9,10-디메톡시-1-도데센 및 10,11-디메톡시-1-운데센 등의 디알콕시- α -올레핀류; 및

9,10,11-트리메톡시-1-운데센 등의 트리알콕시- α -올레핀류.

상기식(7')에서 X'가 -COOR인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음을 들 수 있다:

메틸 5-헥세노에이트, 메틸 6-헵테노에이트, 메틸 7-옥테노에이트, 메틸 8-노넨노에이트, 메틸 9-데세노에이트, 메틸 10-운데세노에이트, 메틸 11-도데세노에이트, 에틸 5-헥세노에이트, 에틸 6-헵테노에이트, 에틸 7-옥테노에이트, 에틸 8-노넨노에이트, 에틸 9-데세노에이트, 에틸 10-운데세노에이트, 메틸 11-도데세노에이트, 이소프로필 5-헥세노에이트, 이소프로필 6-헵테노에이트, 이소프로필 7-옥테노에이트, 이소프로필 8-노넨노에이트, 이소프로필 9-데세노에이트, 이소프로필 10-운데세노에이트, 이소프로필 11-도데세노에이트, 부틸 5-헥세노에이트, 부틸 6-헵테노에이트, 부틸 7-옥테노에이트, 부틸 8-노넨노에이트, 부틸 9-데세노에이트, 부틸 10-운데세노에이트, 부틸 11-도데세노에이트, 펜틸 5-헥세노에이트, 펜틸 6-헵테노에이트, 펜틸 7-옥테노에이트, 펜틸 8-노넨노에이트, 펜틸 9-데세노에이트, 펜틸 10-운데세노에이트 및 펜틸 11-도데세노에이트 등의 ω -알케닐카복실산 에스테르류;

메틸 2-메틸-5-헥세노에이트, 메틸 2-메틸-6-헵테노에이트, 에틸 2-메틸-7-옥테노에이트, 메틸 2-메틸-8-노넨노에이트, 부틸 2-메틸-9-데세노에이트, 에틸 2-메틸-10-운데세노에이트, 부틸 2-에틸-5-헥세노에이트, 에틸 2-에틸-6-헵테노에이트, 이소프로필 2-에틸-5-헥세노에이트, 에틸 2-에틸-8-노넨노에이트, 메틸 2-에틸-9-데세노에이트, 에틸 2-에틸-10-운데세노에이트, 메틸 2-프로필-5-헥세노에이트, 메틸 2-프로필-6-헵테노에이트, 에틸 2-프로필-7-옥테노에이트, 메틸 2-프로필-9-데세노에이트, 에틸 2-프로필-10-운데세노에이트, 메틸 2-부틸-7-옥테노에이트, 메틸 2-부틸-8-노넨노에이트, 메틸 2-부틸-9-데세노에이트 및 메틸 2-부틸-10-운데세노에이트 등의 직쇄 탄화수소기를 갖는 알케닐카복실산 에스테르류; 및

부틸 2-이소프로필-5-헥세노에이트, 에틸 2-이소프로필-6-헵테노에이트, 메틸 2-이소프로필-7-옥테노에이트, 메틸 2-이소프로필-8-노넨노에이트, 부틸 2-이소프로필-9-데세노에이트, 메틸 2-이소프로필-10-운데세노에이트, 메틸 2-이소부틸-5-헥세노에이트, 메틸 2-t-부틸-6-헵테노에이트, 에틸 2-이소프로필-3-메틸-7-옥테노에이트 및 프로필 3-이소부틸-3-메틸-9-데세노에이트 등의 분기 탄화수소기를 갖는 알케닐카복실산 에스테르류.

상기식(7')에서 X'가 -CRO인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음을 들 수 있다:

5-헵센-2-온, 6-헵텐-2-온, 7-옥텐-2-온, 8-노넨-2-온, 9-데센-2-온, 10-운데센-2-온, 11-도데센-2-온, 6-헵텐-3-온, 7-옥텐-3-온, 8-노넨-3-온, 9-데센-3-온, 10-운데센-3-온, 11-도데센-3-온, 6-헵텐-3-온, 7-옥텐-4-온, 8-노넨-4-온, 9-데센-4-온, 10-운데센-4-온, 11-도데센-4-온, 9-데센-5-온, 10-운데센-5-온 및 11-도데센-5-온 등의 직쇄 탄화수소기를 갖는 알케닐케톤류;

3-메틸-6-헵텐-2-온, 3-메틸-7-옥텐-2-온, 3-메틸-8-노넨-2-온, 3-메틸-9-데센-2-온, 3-메틸-10-운데센-2-온, 3-메틸-11-도데센-2-온, 2-메틸-7-옥텐-3-온, 2-메틸-8-노넨-3-온, 2-메틸-9-데센-3-온, 2-메틸-10-운데센-3-온, 3-메틸-7-옥텐-4-온, 3-메틸-8-노넨-4-온, 3-메틸-9-데센-4-온, 3-메틸-10-운데센-4-온, 3-메틸-11-도데센-4-온, 3-메틸-9-데센-5-온, 3-메틸-10-운데센-5-온 및 3-메틸-11-도데센-5-온 등의 분기 탄화수소기를 갖는 알케닐케톤류;

8-노넨-2,4-온, 9-데센-2,4-온 및 10-운데센-2,4-온 등의 알케닐디케톤류; 및

10-운데센-2,4,6-온 및 11-도데센-2,4,6-온 등의 알케닐트리케톤류.

상기식(7')에서 X'가 -NR'R"(R'와 R"는 같거나 달라도 좋고, 각각 수소 원자 및/또는 탄화수소기임)인 화합물의 예로는 다음을 들 수 있다:

5-헵센아민, 6-헵텐아민, 7-옥텐아민, 8-노넨아민, 9-데센아민, 10-운데센아민 및 11-도데센아민 등의 ω -알케닐 아민류;

2-메틸-5-헵센아민, 2-메틸-6-헵텐아민, 2-메틸-7-옥텐아민, 2-메틸-8-노넨아민, 2-메틸-9-데센아민, 2-메틸-10-운데센아민, 2-메틸-11-도데센아민, 2-에틸-5-헵센아민, 2-에틸-6-헵텐아민, 2-에틸-7-옥텐아민, 2-에틸-8-노넨아민, 2-에틸-9-데센아민, 2-에틸-10-운데센아민, 2-프로필-5-헵센아민, 2-프로필-6-헵텐아민, 2-프로필-5-헵센아민, 2-프로필-6-헵텐아민, 2-프로필-7-옥텐아민, 2-프로필-8-노넨아민, 2-프로필-9-데센아민, 2-프로필-10-운데센아민, 2-부틸-5-헵센아민, 2-부틸-6-헵텐아민, 2-부틸-7-옥텐아민, 2-부틸-8-노넨아민, 2-부틸-9-데센아민 및 2-부틸-10-운데센아민 등의 직쇄 탄화수소기를 갖는 알케닐아민류;

2-이소프로필-5-헵센아민, 2-이소프로필-6-헵텐아민, 2-이소프로필-7-옥텐아민, 2-이소프로필-8-노넨아민, 2-이소프로필-9-데센아민, 2-이소프로필-10-운데센아민, 2-이소부틸-5-헵센아민, 2-t-부틸-6-헵텐아민, 2-이소프로필-3-메틸-7-옥텐아민, 2-메틸-3-이소프로필-8-노넨아민, 3-이소부틸-3-메틸-9-데센아민, 2,2-디메틸-10-운데센아민 및 2,3,3-트리메틸-11-도데센아민 등의 분기 탄화수소기를 갖는 알케닐아민류.

또한 하기 화합물도 사용할 수 있다:

N-메틸-5-헵센아민, N-메틸-6-헵텐아민, N-메틸-7-옥텐아민, N-메틸-8-노넨아민, N-메틸-9-데센아민, N-메틸-10-운데센아민, N-메틸-11-도데센아민, N-메틸-5-헵센아민, N-메틸-6-헵텐아민, N-메틸-7-옥텐아민, N-메틸-8-노넨아민, N-메틸-9-데센아민, N-메틸-10-운데센아민 및 N-메틸-11-도데센아민 등의 N-알킬- ω -알케닐아민류;

N-메틸-6-헵텐-2-아민, N-메틸-7-옥텐-2-아민, N-메틸-8-노넨-2-아민, N-메틸-9-데센-2-아민, N-메틸-10-운데센-2-아민, N-메틸-8-노넨-3-아민, N-메틸-9-데센-3-아민, N-메틸-10-운데센-3-아민, N-메틸-8-노넨-4-아민, N-메틸-9-데센-4-아민 및 N-메틸-10-운데센-4-아민 등의 직쇄 탄화수소기를 갖는 N-알킬알케닐아민류;

N-에틸-2-에틸-5-헥센아민,

N-에틸-2-에틸-6-헵텐아민,

N-에틸-2-에틸-7-옥텐아민,

N-에틸-2-에틸-8-노넨아민,

N-에틸-2-에틸-9-데센아민,

N-에틸-2-에틸-10-운데센아민,

N-에틸-2-에틸-7-옥텐아민,

N-에틸-2-에틸-9-데센아민 및

N-에틸-2-에틸-10-운데센아민 등의 분기 탄화수소기를 갖는 N-알킬알케닐아민류;

N,N-디에틸-5-헥센아민, N,N-디에틸-6-헵텐아민, N,N-디에틸-7-옥텐아민, N,N-디에틸-8-노넨아민, N,N-디에틸-9-데센아민, N,N-디에틸-10-운데센아민, N,N-디에틸-11-도데센아민, N,N-디에틸-5-헥센아민, N,N-디에틸-6-헵텐아민, N,N-디에틸-7-옥텐아민, N,N-디에틸-8-노넨아민, N,N-디에틸-9-데센아민, N,N-디에틸-10-운데센아민 및 N,N-디에틸-11-도데센아민 등의 N,N-디알킬- ω -알케닐아민류;

N,N-디에틸-6-헵텐-2-아민, N,N-디에틸-7-옥텐-2-아민, N,N-디에틸-8-노넨-2-아민, N,N-디에틸-9-데센-2-아민, N,N-디에틸-10-운데센-2-아민, N,N-디에틸-8-노넨-3-아민, N,N-디에틸-9-데센-3-아민, N,N-디에틸-10-운데센-3-아민, N,N-디에틸-8-노넨-4-아민, N,N-디에틸-9-데센-4-아민 및 N,N-디에틸-10-운데센-4-아민 등의 직쇄 탄화수소기를 갖는 N,N-디알킬알케닐아민류;

N,N-디에틸-2-에틸-5-헥센아민,

N,N-디에틸-2-에틸-6-헵텐아민,

N,N-디에틸-2-에틸-7-옥텐아민,

N,N-디에틸-2-에틸-8-노넨아민,

N,N-디에틸-2-에틸-9-데센아민,

N,N-디에틸-2-에틸-10-운데센아민,

N,N-디에틸-2-에틸-7-옥텐아민,

N,N-디에틸-2-에틸-9-데센아민 및

N,N-디에틸-2-에틸-10-운데센아민 등의 분기 탄화수소기를 갖는 N,N-디알킬알케닐아민류.

상기식(7')에서 X'가 -CONR₂ (R은 수소 원자 또는 탄화수소기임)인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음을 들 수 있다:

5-헥센아미드, 6-헵텐아미드, 7-옥텐아미드, 8-노넨아미드, 9-데센아미드, 10-운데센아미드 및 11-도데센아미드 등의 ω -알케닐 아미드류;

6-헵텐-2-아미드, 7-옥텐-2-아미드, 8-노넨-2-아미드, 9-데센-2-아미드, 10-운데센-2-아미드, 8-노넨-3-아미드, 9-데센-3-아미드, 10-운데센-3-아미드, 11-도데센-3-아미드, 8-노넨-4-아미드, 9-데센-4-아미드, 10-운데센-4-아미드, 11-도데센-4-아미드, 9-데센-5-아미드 및 10-운데센-5-아미드 등의 직쇄 탄화수소기를 갖는 알케닐아미드류;

N-에틸-5-헥센아미드, N-에틸-6-헵텐아미드, N-에틸-7-옥텐아미드, N-에틸-8-노넨아미드, N-에틸-9-데센아미드, N-에틸-10-운데센아미드, N-에틸-11-도데센아미드, N-에틸-5-헥센아미드, N-에틸-6-헵텐아미드, N-에틸-7-옥텐아미드, N-에틸-8-노넨아미드, N-에틸-9-데센아미드, N-에틸-10-운데센아미드 및 N-에틸-11-도데센아미드 등의 N-알킬- ω -알케닐아미드류;

N,N-디에틸-5-헥센아미드, N,N-디에틸-6-헵텐아미드, N,N-디에틸-7-옥텐아미드, N,N-디에틸-8-노넨아미드, N,N-디에틸-9-데센아미드, N,N-디에틸-10-운데센아미드, N,N-디에틸-11-도데센아미드, N,N-디에틸-5-헥센아미드, N,N-디에틸-6-헵텐아미드, N,N-디에틸-7-옥텐아미드, N,N-디에틸-8-노넨아미드, N,N-디에틸-9-데센아미드, N,N-디에틸-10-운데센아미드 및 N,N-디에틸-11-도데센아미드 등의 N,N-디알킬- ω -알케닐아미드류;

2-에틸-5-헥센아미드, 2-에틸-6-헵텐아미드, 2-에틸-7-옥텐아미드, 2-에틸-8-노넨아미드, 2-에틸-9-데센아미드, 2-에틸-10-운데센아미드, 2-에틸-11-도데센아미드, 2-프로필-5-헥센아미드, 2-프로필-6-헵텐아미드, 2-프로필-7-옥텐아미드, 2-프로필-8-노넨아미드, 2-프로필-9-데센아미드, 2-프로필-10-운데센아미드, 2-프로필-11-도데센아미드, 2-부틸-5-헥센아미드, 2-부틸-6-헵텐아미드, 2-부틸-7-옥텐아미드, 2-부틸-8-노넨아미드, 2-부틸-9-데센아미드 및 2-부틸-10-운데센아미드 등의 분기 탄화수소기를 갖는 알케닐아미드류;

N,N-디에틸-2-에틸-5-헥센아미드,

N,N-디에틸-2-에틸-6-헵텐아미드,

N,N-디에틸-2-에틸-7-옥텐아미드,

N,N-디메틸-2-메틸-8-노벤아미드,

N,N-디에틸-2-메틸-9-데센아미드,

N,N-디메틸-2-메틸-10-운데센아미드,

N,N-디메틸-2-메틸-7-옥텐아미드,

N,N-디에틸-2-메틸-9-데센아미드, 및

N,N-디메틸-2-메틸-10-운데센아미드 등의 분기 탄화수소기를 갖는 N,N-디알킬알케닐아미드류;

6-헵텐-1,2-디아미드, 7-옥텐-1,2-디아미드, 8-노벤-1,2-디아미드, 9-데센-1,3-디아미드, 10-운데센-1,3-디아미드 및 11-도데센 아미드 등의 알케닐디아미드류;

9-데센-1,2,3-트리아미드 및 10-운데센-1,2,3-트리아미드 등의 알케닐트리아미드류.

상기식(7')에서 X'가 -OCOR(R은 탄화수소기임)인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음을 들 수 있다:

포름산-5-헥세닐, 포름산-6-헵테닐, 포름산-7-옥테닐, 포름산-8-노네닐, 포름산-9-데세닐, 포름산-10-운데세닐, 포름산-11-도데세닐, 아세트산-5-헥세닐, 아세트산-6-헵테닐, 아세트산-7-옥테닐, 아세트산-8-노네닐, 아세트산-9-데세닐, 아세트산-10-운데세닐, 아세트산-11-도데세닐, 프로피온산-5-헥세닐, 프로피온산-6-헵테닐, 프로피온산-7-옥테닐, 프로피온산-8-노네닐, 프로피온산-9-데세닐, 프로피온산-10-운데세닐, 프로피온산-11-도데세닐, 부틸산-5-헥세닐, 부틸산-6-헵테닐, 부틸산-7-옥테닐, 부틸산-8-노네닐, 부틸산-9-데세닐, 부틸산-10-운데세닐 및 부틸산-11-도데세닐 등의 카복실산- ω -알케닐; 및

포름산-2-메틸-5-헥세닐, 포름산-2-메틸-6-헵테닐, 포름산-3-메틸-7-옥테닐, 포름산-2-메틸-8-노네닐, 포름산-3-메틸-9-데세닐, 포름산-2-메틸-10-운데세닐, 포름산-2-메틸-11-도데세닐, 아세트산-2-메틸-5-헥세닐, 아세트산-2-메틸-6-헵테닐, 아세트산-3-메틸-7-옥테닐, 아세트산-2-메틸-8-노네닐, 아세트산-3-메틸-9-데세닐, 아세트산-2-메틸-10-운데세닐, 아세트산-2-메틸-11-도데세닐, 프로피온산-2-메틸-5-헥세닐, 프로피온산-2-메틸-6-헵테닐, 프로피온산-2-메틸-7-옥테닐, 프로피온산-2-메틸-8-노네닐, 프로피온산-2-메틸-9-데세닐, 프로피온산-2-메틸-10-운데세닐, 포름산-2-메틸-11-도데세닐, 부틸산-2-메틸-5-헥세닐, 부틸산-2-메틸-6-헵테닐, 부틸산-2-메틸-7-옥테닐, 부틸산-3-메틸-8-노네닐, 부틸산-3-메틸-9-데세닐, 부틸산-4-메틸-10-운데세닐 및 부틸산-2-메틸-11-도데세닐 등의 분기 탄화수소기를 갖는 카복실산- ω -알케닐.

상기식(7')에서 X'가 -CN인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음을 들 수 있다:

5-헥센니트릴, 6-헵텐니트릴, 7-옥텐니트릴, 8-노벤니트릴, 9-데센니트릴, 10-운데센니트릴 및 11-도데센니트릴 등의 ω -알케닐 니트릴류;

2-메틸-5-헥센니트릴, 2-메틸-6-헵텐니트릴, 2-메틸-7-옥텐니트릴, 2-메틸-8-노벤니트릴, 2-메틸-9-데센니트릴, 2-메틸-10-운데센니트릴, 2-메틸-11-도데센니트릴, 2-프로필-5-헥센니트릴, 2-프로필-6-헵텐니트릴, 2-프로필-7-옥텐니트릴, 2-프로필-8-노벤니트릴, 2-프로필-9-데센니트릴, 2-프로필-10-운데센니트릴, 2-부틸-5-헥센니트릴, 2-부틸-6-헵텐니트릴, 2-부틸-7-옥텐니트릴, 2-부틸-8-노벤니트릴, 2-부틸-9-데센니트릴 및 2-부틸-10-운데센니트릴 등의 직쇄 탄화수소기를 갖는 알케닐니트릴류;

2-이소프로필-5-헥센니트릴, 2-이소프로필-6-헵텐니트릴, 2-이소프로필-7-옥텐니트릴, 2-이소프로필-8-노벤니트릴, 2-이소프로필-9-데센니트릴, 2-이소프로필-10-운데센니트릴, 2-이소부틸-5-헥센니트릴, 2-이소부틸-6-헵텐니트릴, 2-이소프로필-3-메틸-7-옥텐니트릴, 2-메틸-3-이소프로필-8-노벤니트릴, 3-이소부틸-3-메틸-9-데센니트릴, 2,2-디메틸-10-운데센니트릴 및 2,3,3-트리메틸-11-도데센니트릴 등의 분기 탄화수소기를 갖는 알케닐니트릴류;

10-운데센-1,2-디니트릴 및 11-도데센-1,2-디니트릴 등의 알케닐디니트릴류;

10-운데센-1,2,3-트리니트릴 등의 알케닐트리니트릴류.

상기식(7')에서 X'가 -OH인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음 것을 들 수 있다:

4-펜텐-1-올, 5-헥센-1-올, 6-헵텐-1-올, 7-옥텐-1-올, 8-노벤-1-올, 9-데센-1-올, 10-운데센-1-올 및 11-도데센-1-올 등의 ω -알케닐 알콜류;

5-헥센-2-올, 6-헵텐-2-올, 7-옥텐-2-올, 8-노벤-2-올, 9-데센-2-올, 10-운데센-2-올, 6-헵텐-3-올, 7-옥텐-3-올, 8-노벤-3-올, 9-데센-3-올, 10-운데센-3-올, 11-도데센-3-올, 7-옥텐-4-올, 8-노벤-4-올, 9-데센-4-올, 10-운데센-4-올, 8-노벤-5-올, 9-데센-5-올 및 10-운데센-5-올 등의 직쇄 탄화수소기를 갖는 알콜류;

2-메틸-5-헥센-1-올, 3-메틸-6-헵텐-1-올, 3-메틸-7-옥텐-1-올, 4-메틸-8-노벤-1-올, 3-메틸-9-데센-1-올, 2-메틸-10-운데센-2-올, 2,2-디메틸-7-옥텐-1-올, 3-메틸-2-메틸-8-노벤-1-올, 2,2,3-트리메틸-9-데센-1-올 및 2,3,3,4-테트라메틸-10-운데센-2-올 등의 분기 탄화수소기를 갖는 알콜류;

9-데센-1,2-디올, 10-운데센-1,2-디올, 11-도데센-1,2-디올 및 11-도데센-1,2-디올 등의 디올류; 및

10-운데센-1,2,3-트리올 등의 트리올류;

상기식(7')에서 X'가 -CHO인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음을 들 수 있다:

5-헥센알, 6-헵텐알, 7-옥텐알, 8-노벤알, 9-데센알, 10-운데센알 및 11-도데센알 등의 ω -알케닐알데히드류;

2-메틸-5-헥센알, 2-메틸-6-헵텐알, 2-메틸-7-옥텐알, 2-메틸-8-노넨알, 2-메틸-9-데센알, 2-메틸-10-운데센알, 2-메틸-5-헥센알, 2-에틸-6-헵텐알, 2-에틸-7-옥텐알, 2-에틸-8-노넨알, 2-에틸-9-데센알, 2-에틸-10-운데센알, 2-메틸-11-도데센알, 2-프로필-5-헥센알, 2-프로필-6-헵텐알, 2-프로필-7-옥텐알, 2-프로필-8-노넨알, 2-프로필-9-데센알, 2-프로필-10-운데센알, 2-프로필-11-도데센알, 2-부틸-5-헥센알, 2-부틸-6-헵텐알, 2-부틸-7-옥텐알, 2-부틸-8-노넨알, 2-부틸-9-데센알 및 2-부틸-10-운데센알 등의 직쇄 탄화수소기를 갖는 알케닐 알데히드류;

2-이소프로필-5-헥센알, 2-이소프로필-6-헵텐알, 2-이소프로필-7-옥텐알, 2-이소프로필-8-노넨알, 2-이소프로필-9-데센알, 2-이소프로필-10-운데센알, 2-이소부틸-5-헥센알, 2-*t*-부틸-6-헵텐알, 2-이소프로필-3-메틸-7-옥텐알, 2-메틸-3-이소프로필-8-노넨알, 3-이소부틸-3-메틸-9-데센알, 2,2-디메틸-10-운데센알 및 2,3,3-트리메틸-11-도데센알 등의 분기 탄화수소기를 갖는 알케닐 알데히드류;

상기식(7')에서 X'가 -COOH인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음을 들 수 있다:

아크릴산, 5-헥센산, 6-헵텐산, 7-옥텐산, 8-노넨산, 9-데센산, 10-운데센산 및 11-도데센산 등의 ω -알케닐 카복실산류;

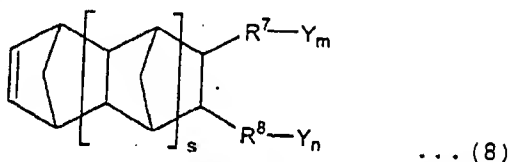
2-메틸-5-헥센산, 2-메틸-6-헵텐산, 2-메틸-7-옥텐산, 2-메틸-8-노넨산, 2-메틸-9-데센산, 2-메틸-10-운데센산, 2-메틸-11-도데센산, 2-에틸-5-헥센산, 2-에틸-6-헵텐산, 2-에틸-7-옥텐산, 2-에틸-8-노넨산, 2-에틸-9-데센산, 2-에틸-10-운데센산, 2-프로필-5-헥센산, 2-프로필-6-헵텐산, 2-프로필-7-옥텐산, 2-프로필-8-노넨산, 2-프로필-9-데센산, 2-프로필-10-운데센산, 2-부틸-5-헥센산, 2-부틸-6-헵텐산, 2-부틸-7-옥텐산, 2-부틸-8-노넨산, 2-부틸-9-데센산 및 2-부틸-10-운데센산 등의 직쇄 탄화수소기를 갖는 알케닐 카복실산류; 및

2-이소프로필-5-헥센산, 2-이소프로필-6-헵텐산, 2-이소프로필-7-옥텐산, 2-이소프로필-8-노넨산, 2-이소프로필-9-데센산, 2-이소프로필-10-운데센산, 2-이소부틸-5-헥센산, 2-*t*-부틸-6-헵텐산, 2-이소프로필-3-메틸-7-옥텐산, 2-메틸-3-이소프로필-8-노넨산, 3-이소부틸-3-메틸-9-데센산, 2,2-디메틸-10-운데센산 및 2,3,3-트리메틸-11-도데센산 등의 분기 탄화수소기를 갖는 알케닐 카복실산류.

상기식(7')에서 X'가 에폭시기인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음을 들 수 있다:

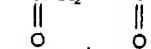
5-헥센에폭사이드, 6-헵텐에폭사이드, 7-옥텐에폭사이드, 8-노넨에폭사이드, 9-데센에폭사이드, 10-운데센에폭사이드 및 11-도데센에폭사이드와 같은 ω -알케닐 에폭사이드류; 및

2-메틸-5-헥센에폭사이드, 2-메틸-6-헵텐에폭사이드, 2-메틸-7-옥텐에폭사이드, 2-메틸-8-노넨에폭사이드, 2-메틸-9-데센에폭사이드 및 2-메틸-10-운데센에폭사이드 등의 분기 탄화수소기를 갖는 알케닐 에폭사이드류.

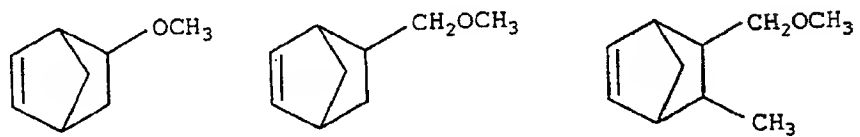


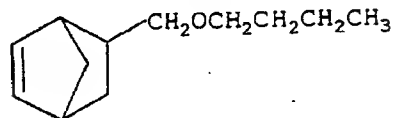
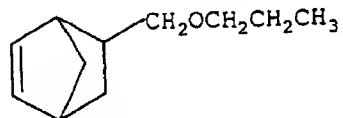
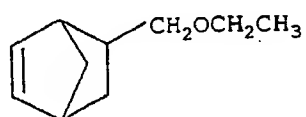
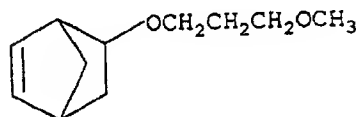
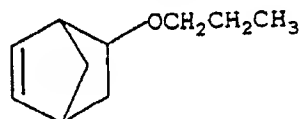
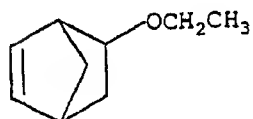
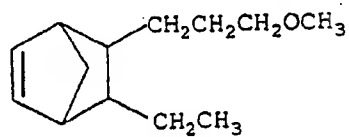
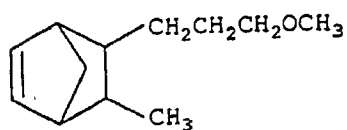
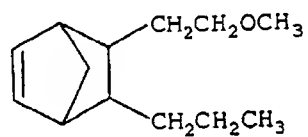
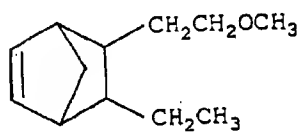
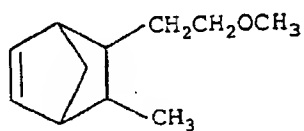
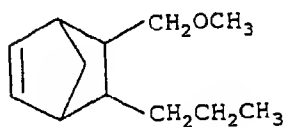
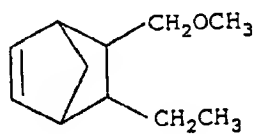
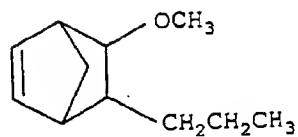
식 중, R^7 , R^8 , Y, m, n 및 s는 각각 상기식(6)에서의 R^7 , R^8 , Y, m, n 및 s와 동일하다.

상기식(8)에서, R^7 과 R^8 은 직접 결합 또는 탄소수 1~10의 탄화수소기가 바람직하며, Y는 -OR, -COOR, -CRO, -NR₂, 에폭시기, -CNR₂, -OCR (R은 수소 원자 또는 탄화수소기), -C≡N, -OH, -COOH 또는 -NH₂가 바람직하다.

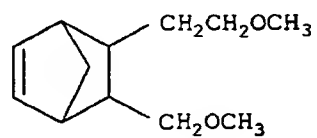
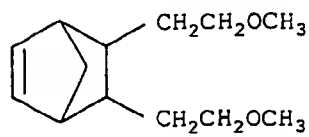
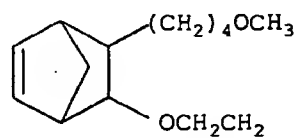
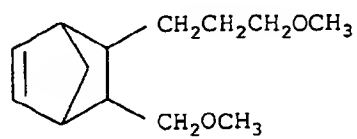
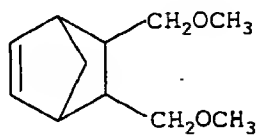
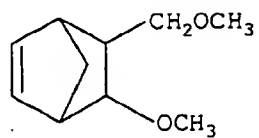


상기식(8)에서 Y가 -OR(R은 수소 원자 또는 탄화수소기)인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음을 들 수 있다:

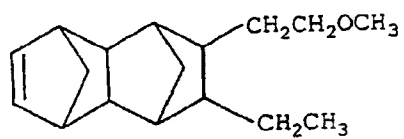
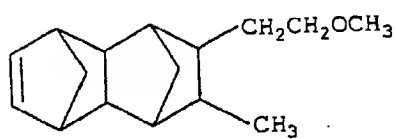
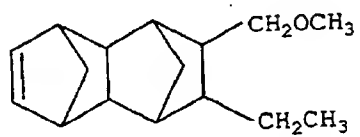
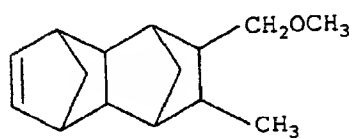
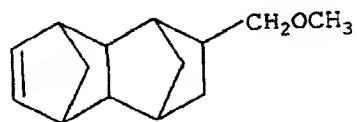
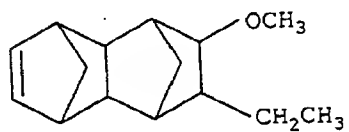
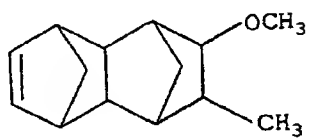
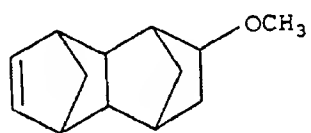




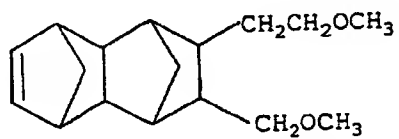
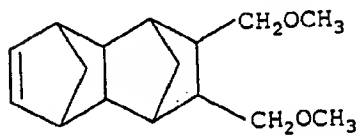
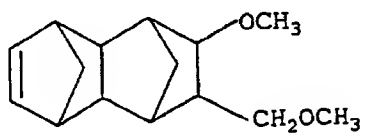
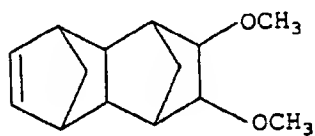
과 같은 2환상(bicyclic) 모노에테르류;



과 같은 2환상 디에테르류;

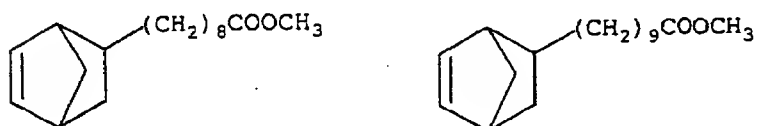
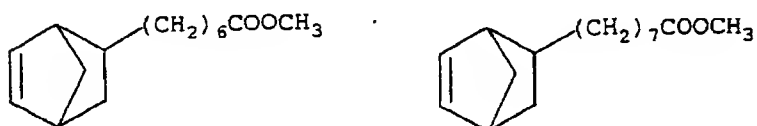
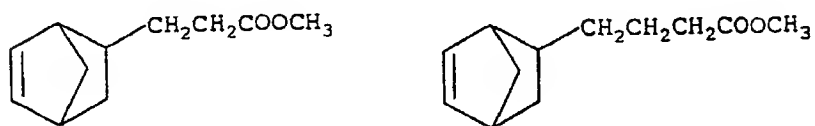
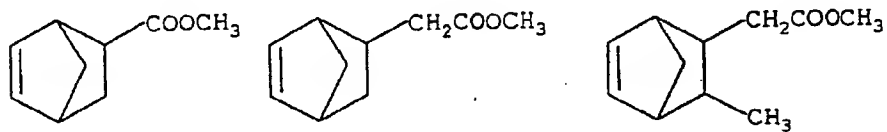


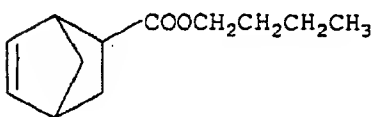
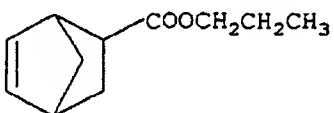
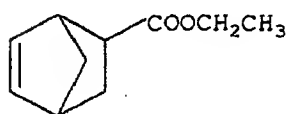
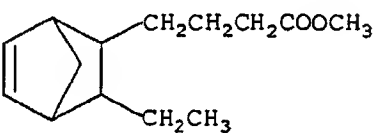
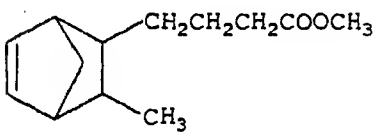
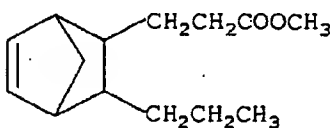
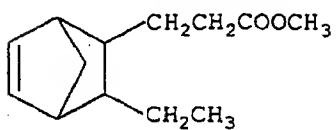
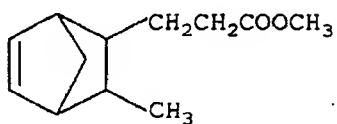
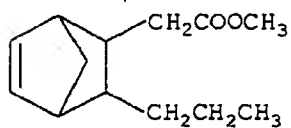
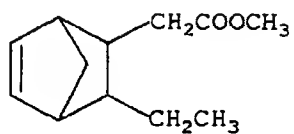
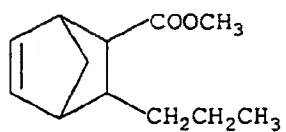
와 같은 4환상 모노에테르류; 및



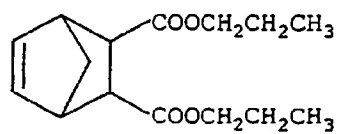
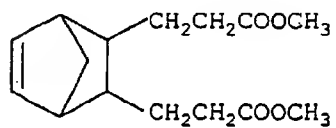
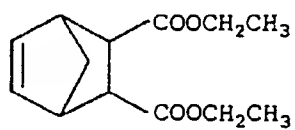
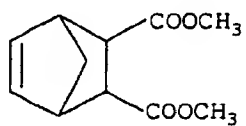
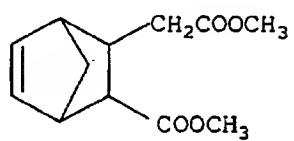
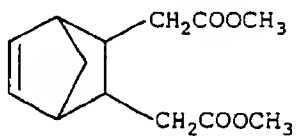
와 같은 4환상 디에테르류.

상기식(8)에서 Y가 $-\text{COOR}$ (R은 수소 원자 또는 탄화수소기)인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음을 들 수 있다:

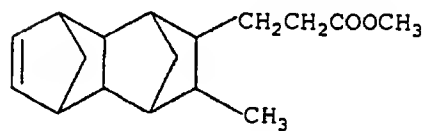
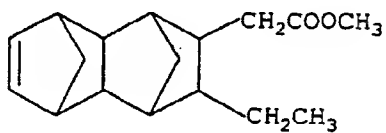
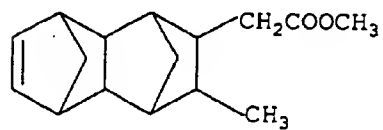
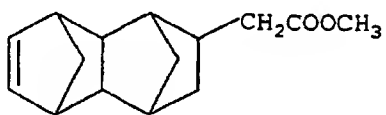
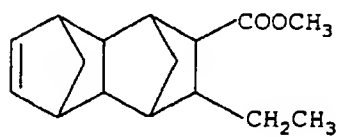
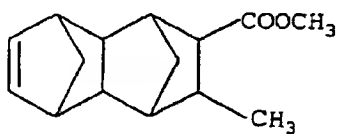
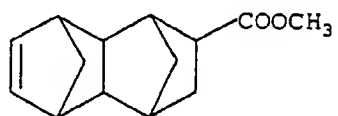




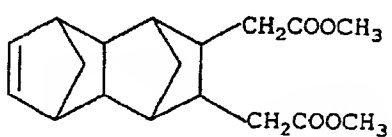
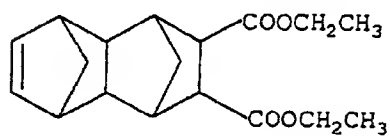
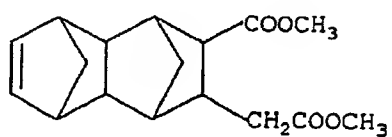
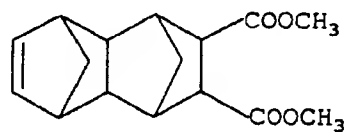
와 같은 2환상 모노카복실산 에스테르류;



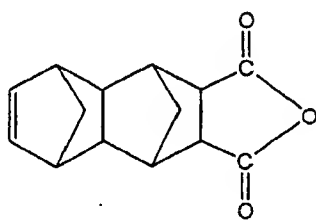
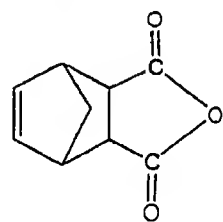
와 같은 2환상 디카복실산에스테르류;



과 같은 4환상 모노카복실산 에스테르류;

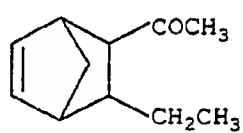
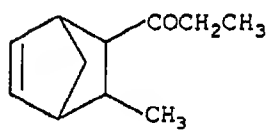
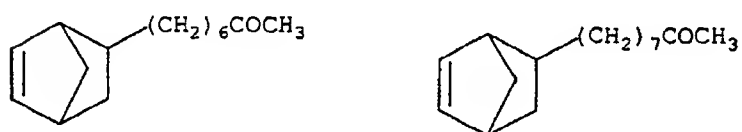
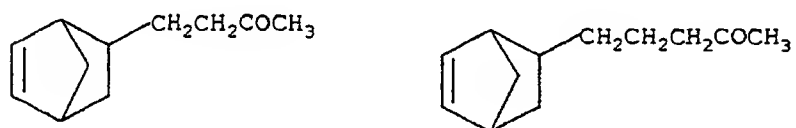
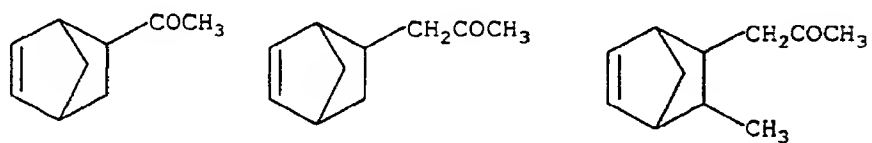


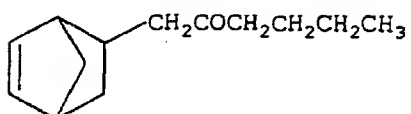
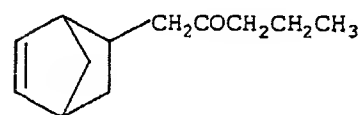
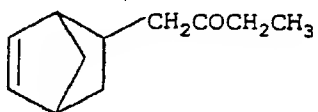
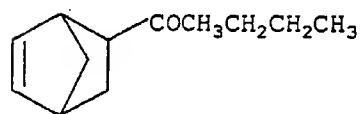
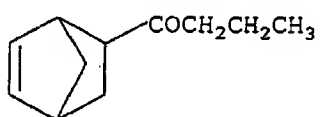
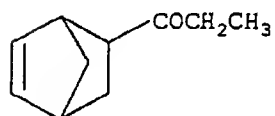
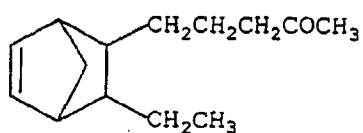
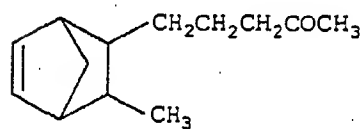
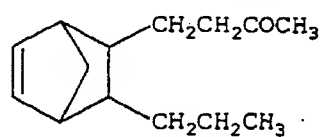
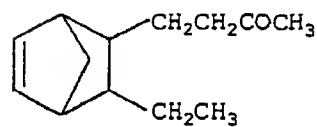
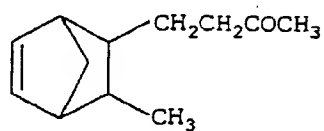
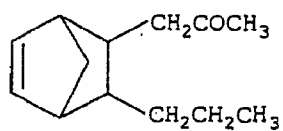
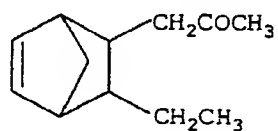
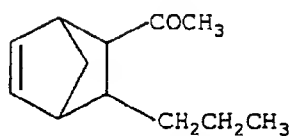
과 같은 4환상 디카복실산 에스테르류; 및



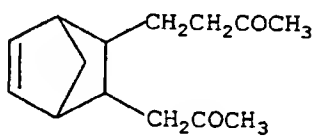
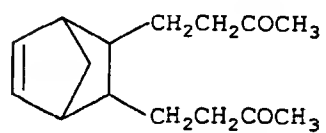
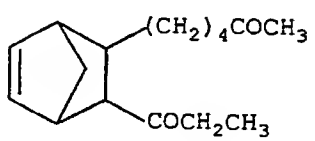
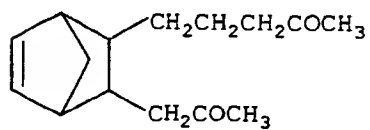
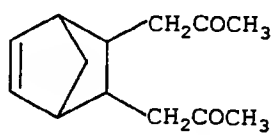
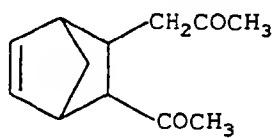
과 같은 산무수물류.

상기식(8)에서 Y가 -CRO(R은 탄화수소기)인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음을 들 수 있다:

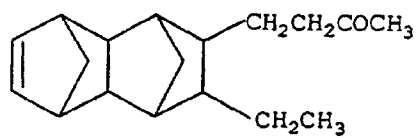
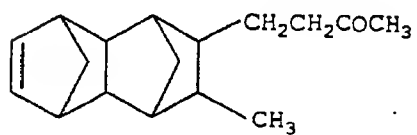
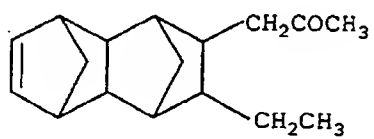
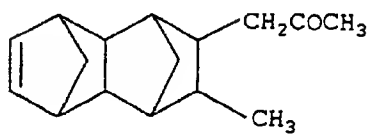
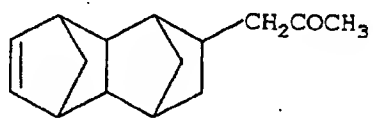
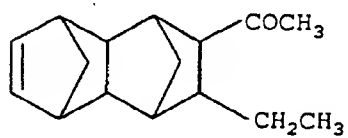
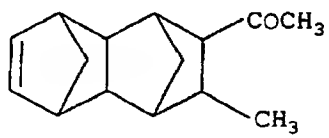
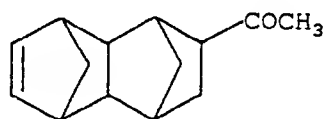




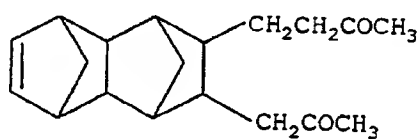
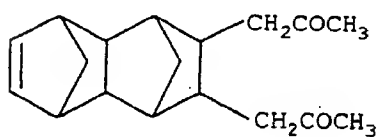
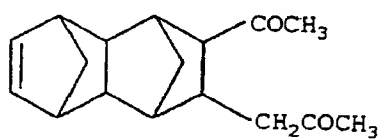
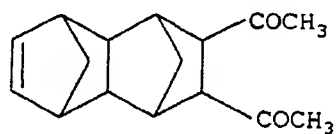
와 같은 2환상 케톤류:



와 같은 2환상 디케톤류;

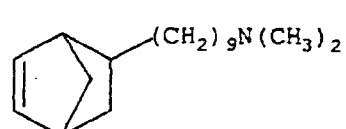
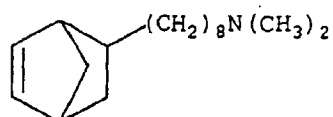
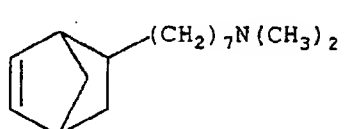
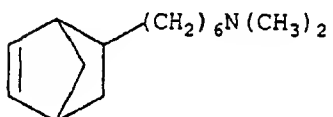
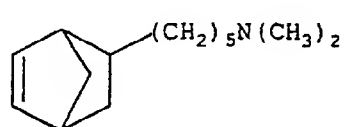
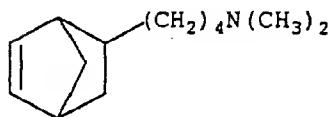
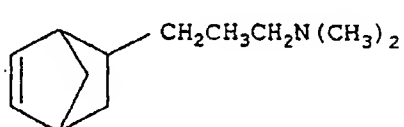
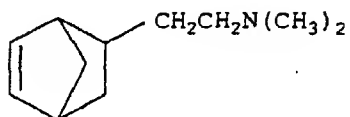
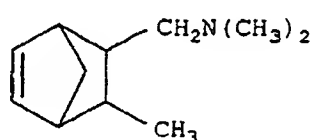
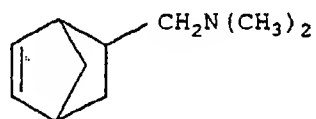
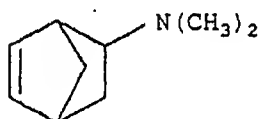


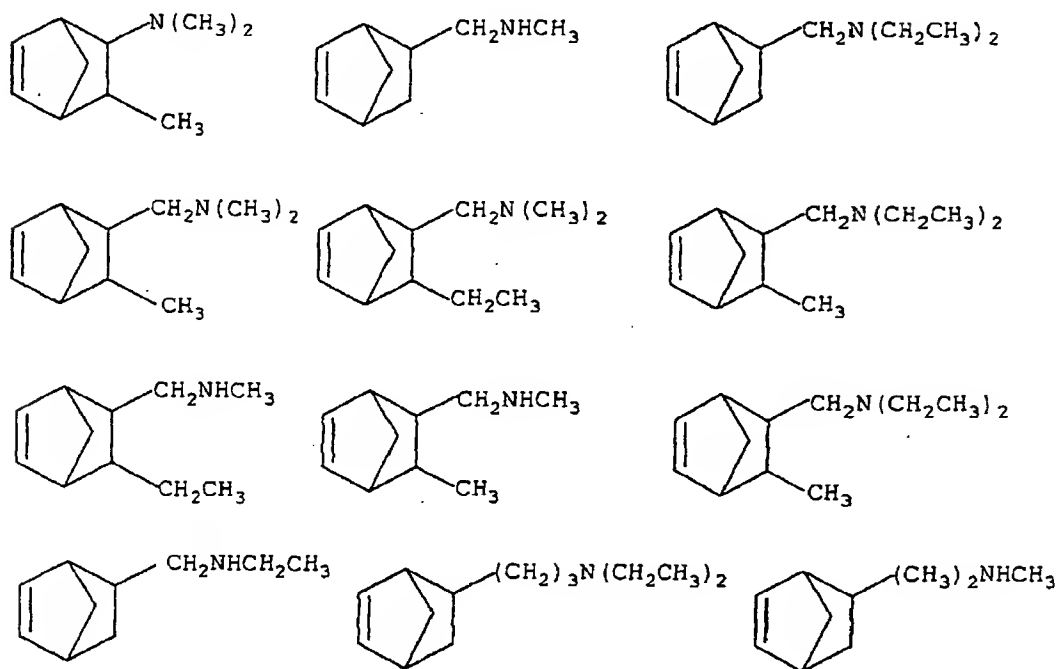
과 같은 4환상 케톤류; 및



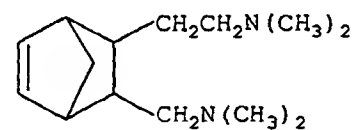
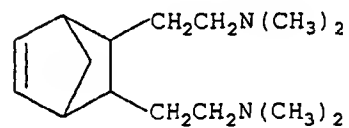
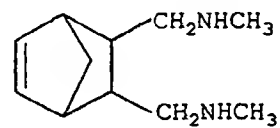
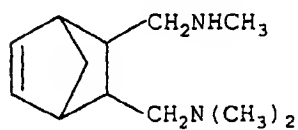
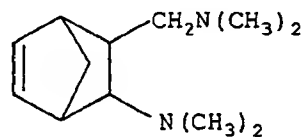
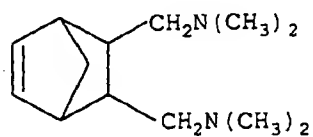
와 같은 4환상 디케톤류.

상기식(8)에서 Y가 $-NR_2$ (R은 수소 원자 또는 탄화수소기)인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음을 들 수 있다:

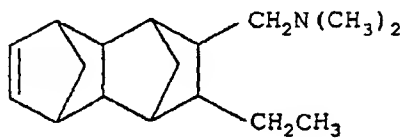
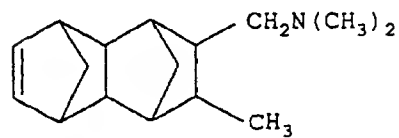
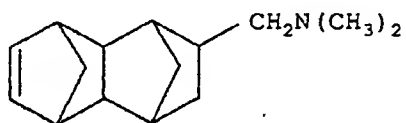
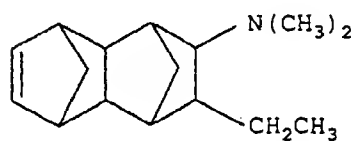
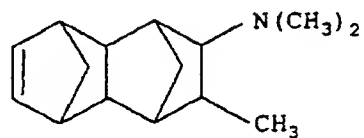
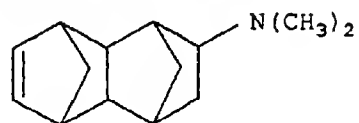




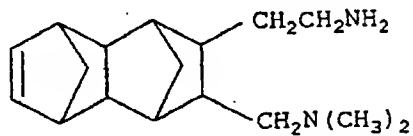
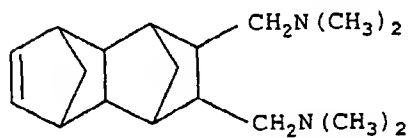
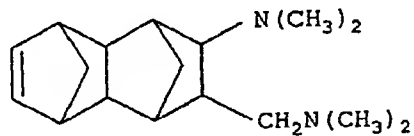
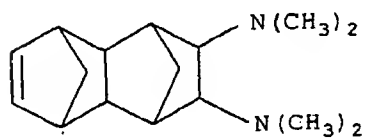
과 같은 2환상 아민류:



와 같은 2환상 디아민류;

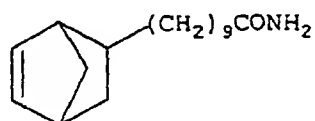
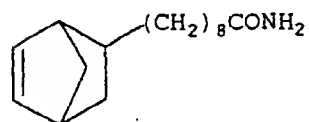
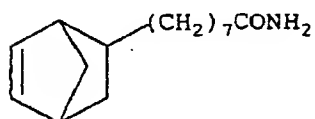
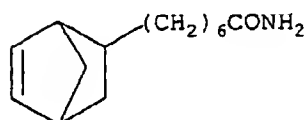
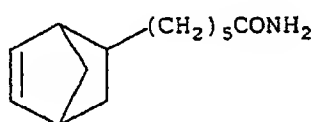
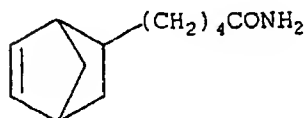
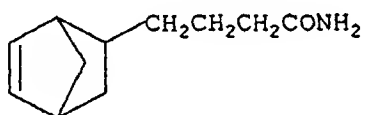
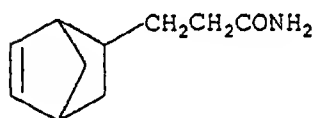
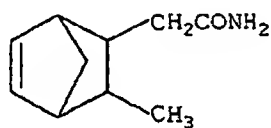
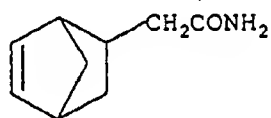
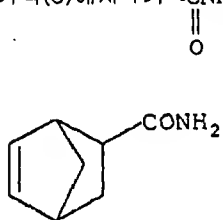


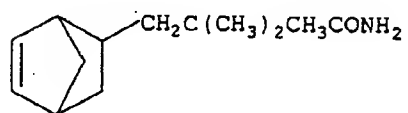
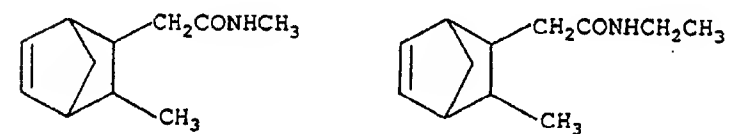
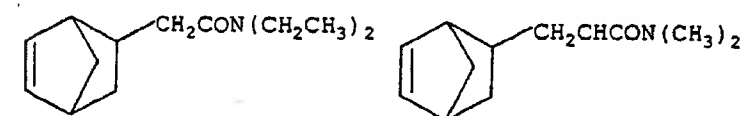
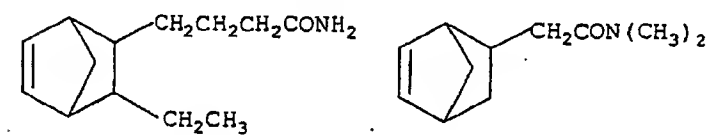
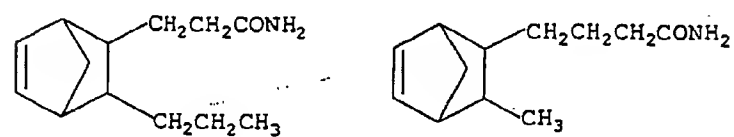
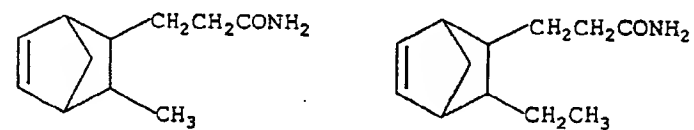
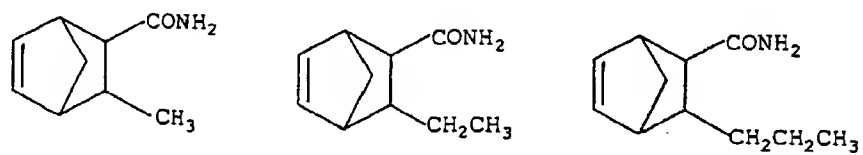
와 같은 4환상 아민류; 및



과 같은 4환상 디아민류.

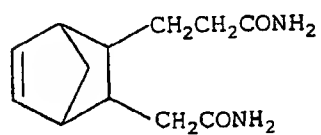
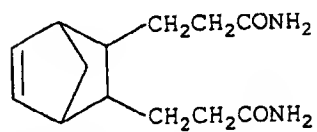
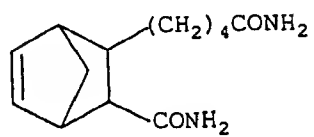
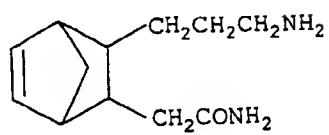
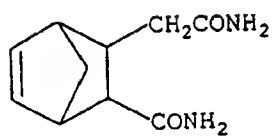
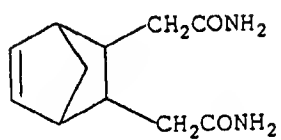
상기식(8)에서 Y가 -C(=O)NR_2 (R은 수소 원자 또는 탄화수소기)인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음을 들 수 있다:



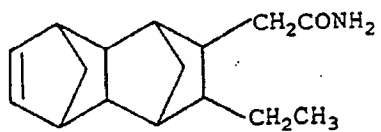
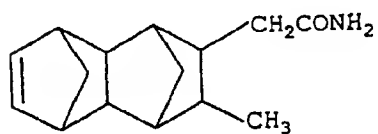
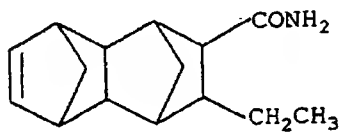
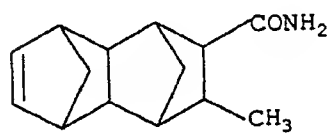
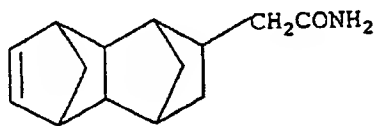
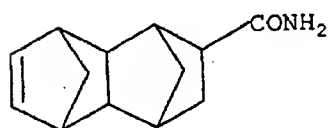
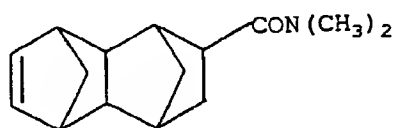
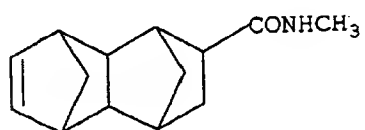


bicyclic diamides such as

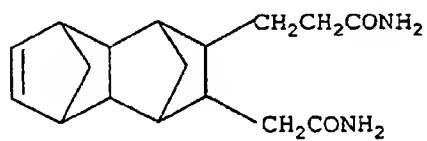
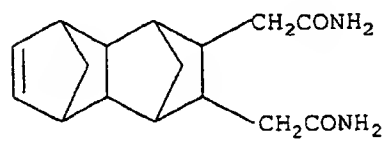
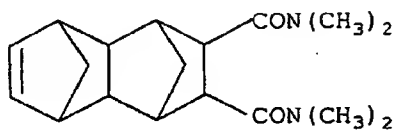
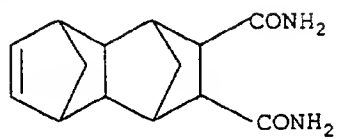
과 같은 2환상 아미드류:



와 같은 2환상 디아미드류:

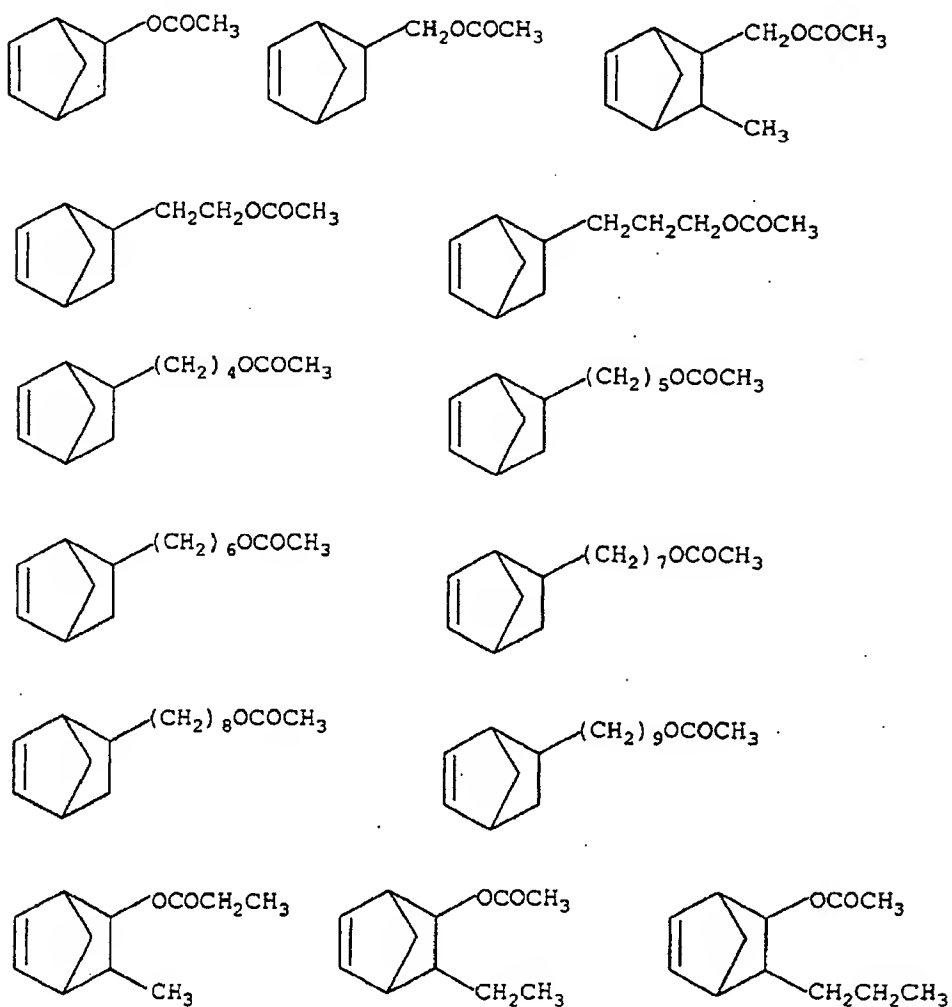


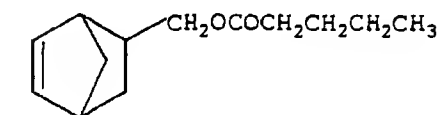
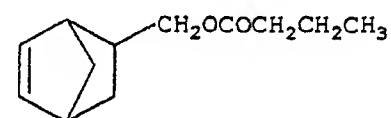
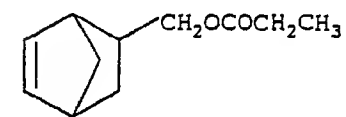
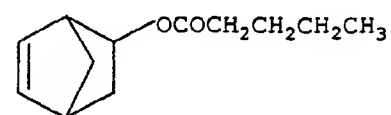
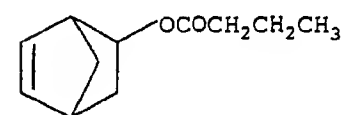
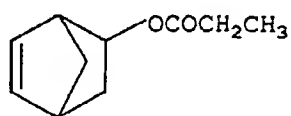
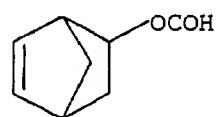
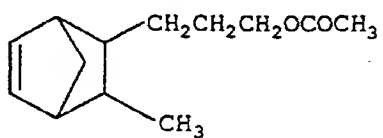
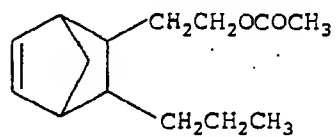
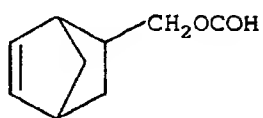
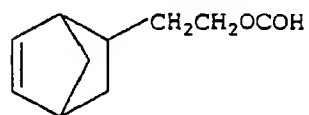
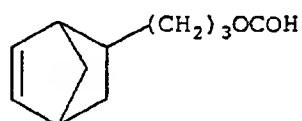
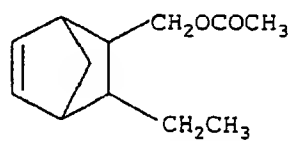
와 같은 4환상 아미드류; 및



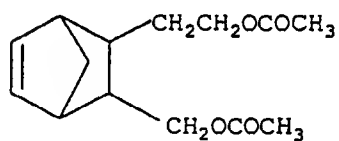
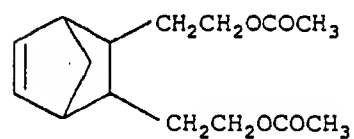
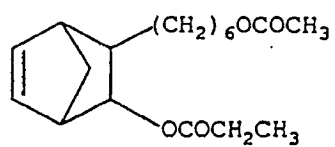
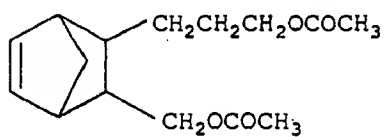
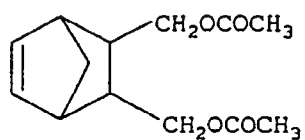
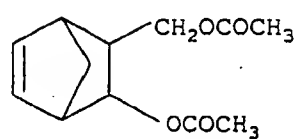
과 같은 4환상 디아미드류.

상기식(8)에서 Y가 $\begin{array}{c} \text{OCR} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ (R은 수소 원자 또는 탄화수소기)인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음을 들 수 있다:

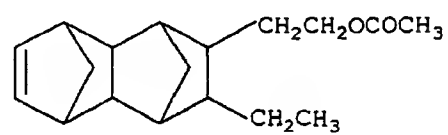
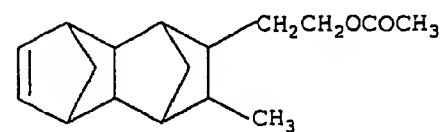
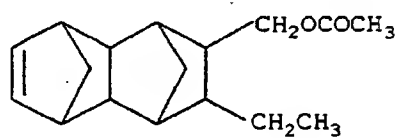
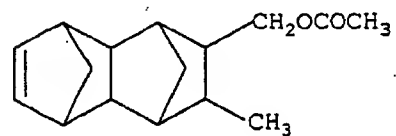
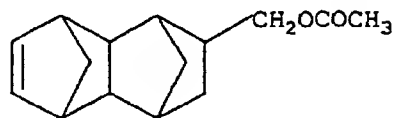
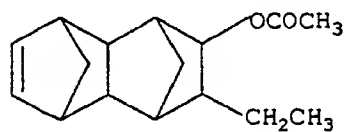
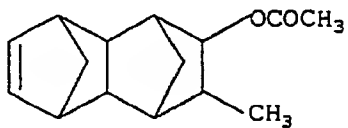
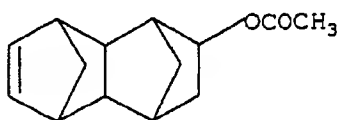




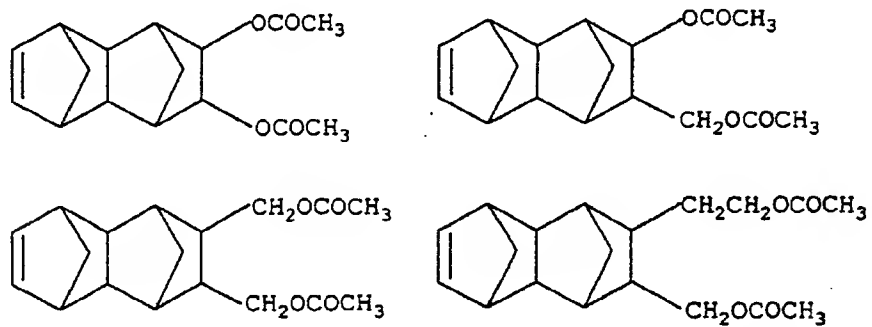
과 같은 2환상 에스테르류:



와 같은 2환상 디에스테르류:

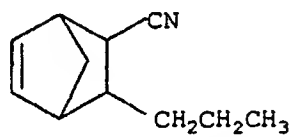
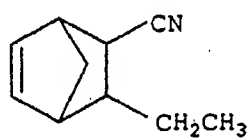
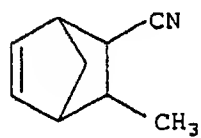
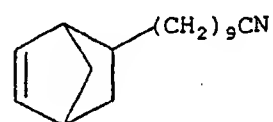
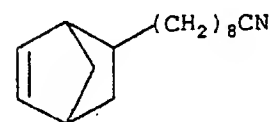
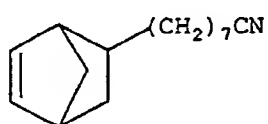
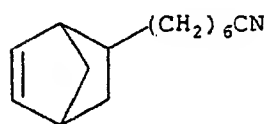
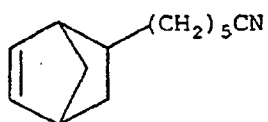
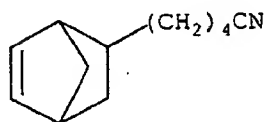
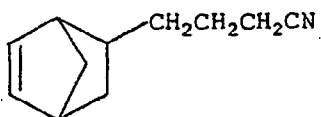
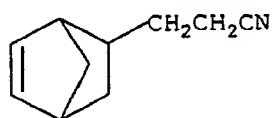
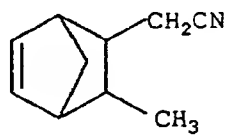
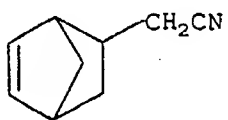
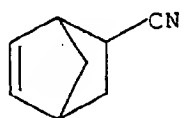


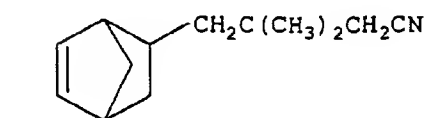
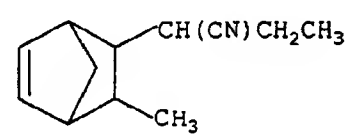
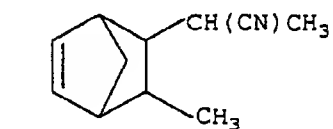
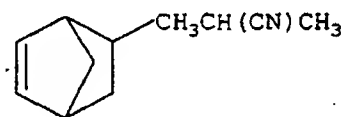
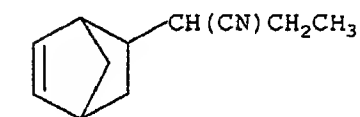
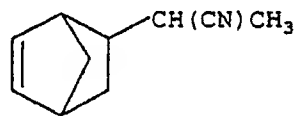
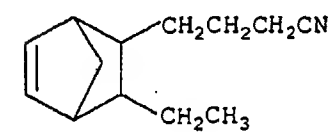
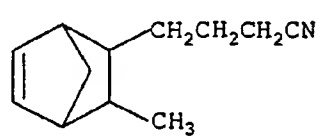
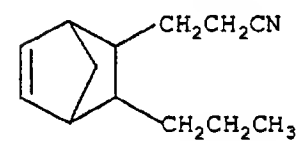
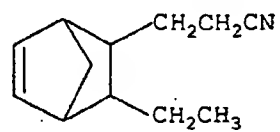
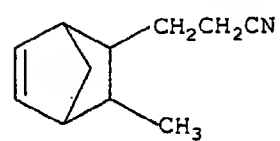
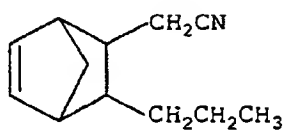
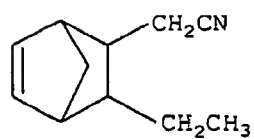
와 같은 4환상 에스테르류: 및



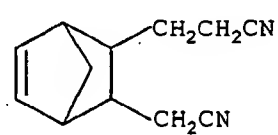
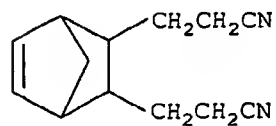
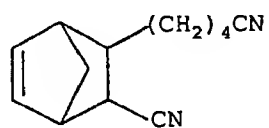
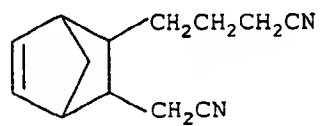
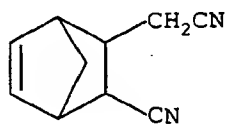
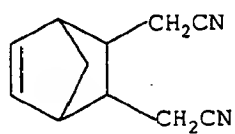
와 같은 4환상 디에스테르류.

상기식(8)에서 Y가 $\text{-C}\equiv\text{N}$ 인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음을 들 수 있다:

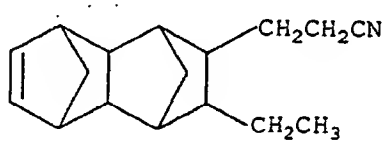
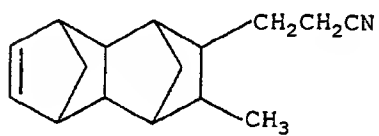
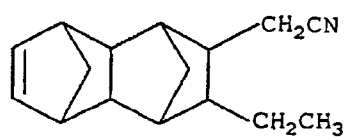
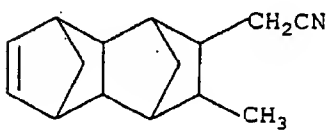
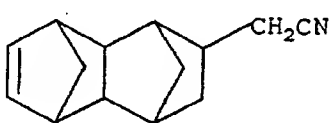
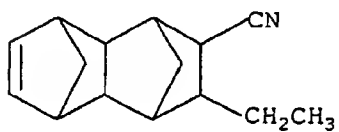
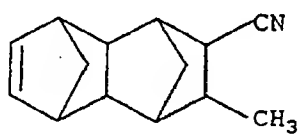
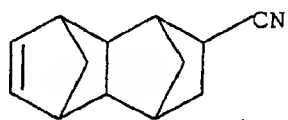




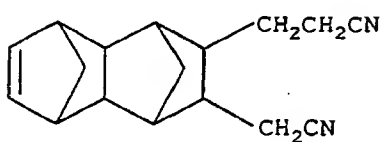
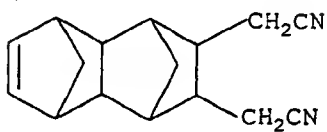
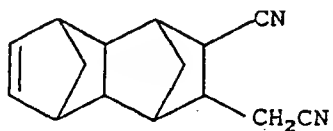
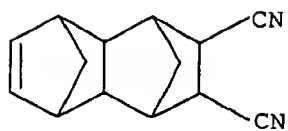
과 같은 2환상 니트릴류;



와 같은 2환상 디니트릴류;

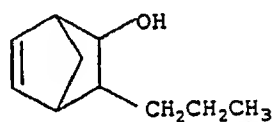
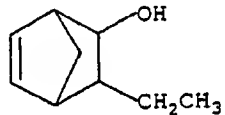
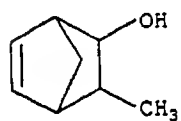
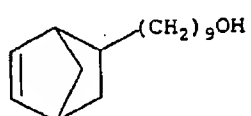
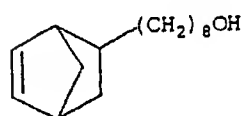
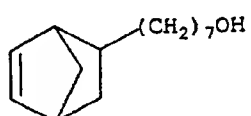
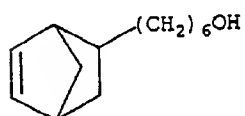
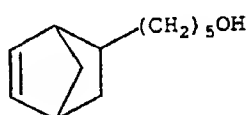
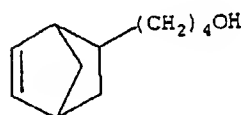
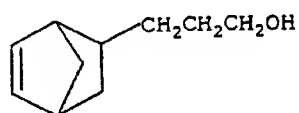
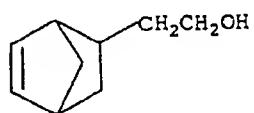
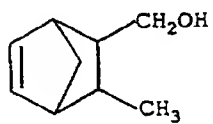
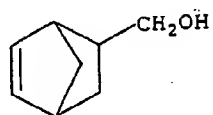
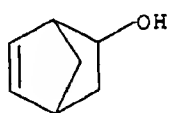


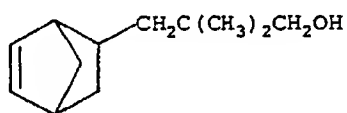
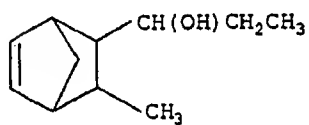
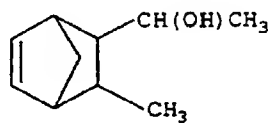
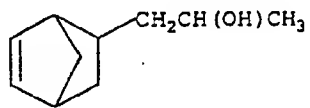
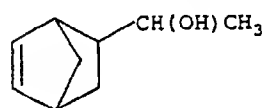
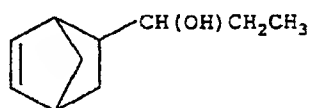
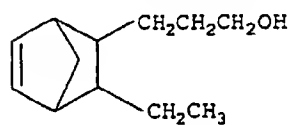
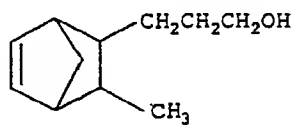
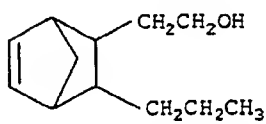
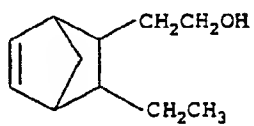
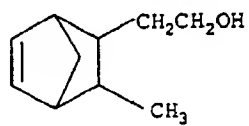
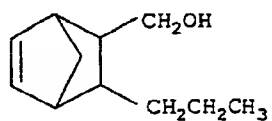
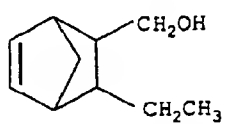
와 같은 4환상 니트릴류: 및



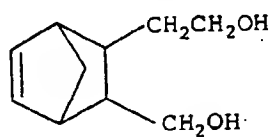
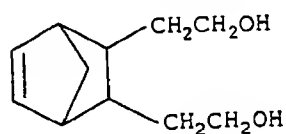
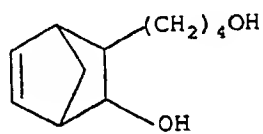
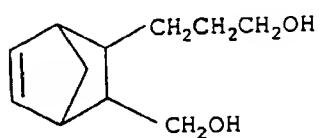
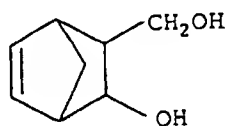
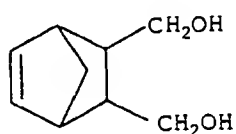
와 같은 4환상 디니트릴류.

상기식(8)에서 Y가 -OH인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음을 들 수 있다:

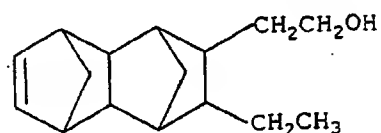
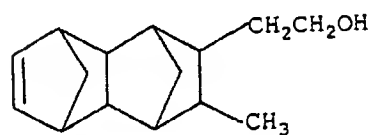
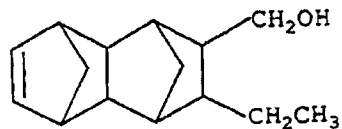
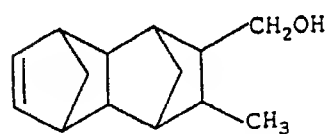
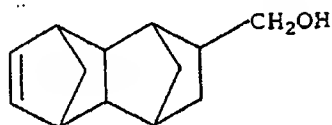
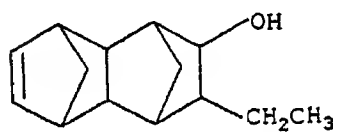
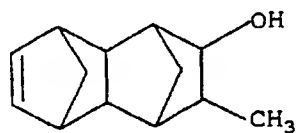
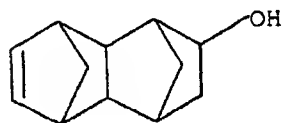




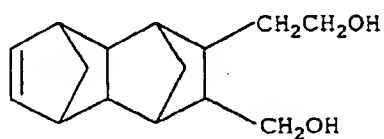
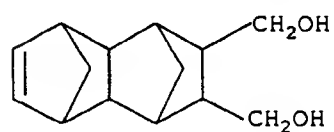
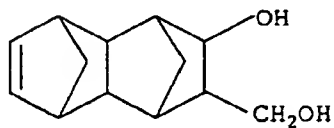
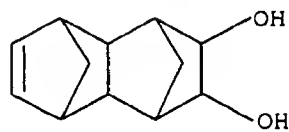
과 같은 2환상 알콜류;



와 같은 2환상 디올류;

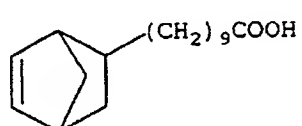
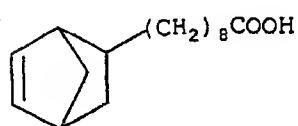
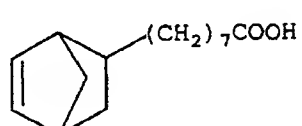
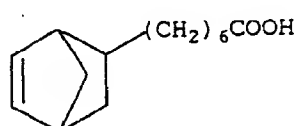
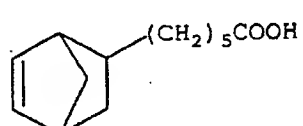
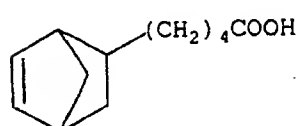
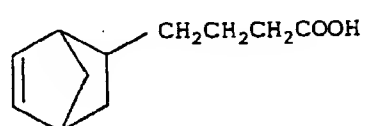
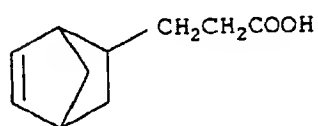
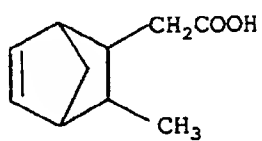
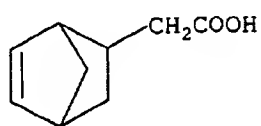
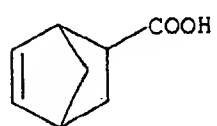


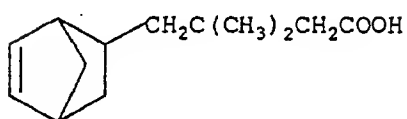
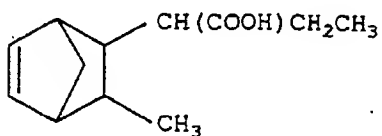
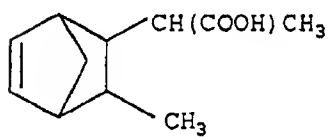
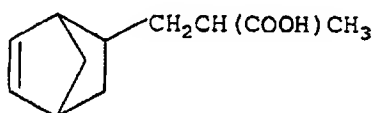
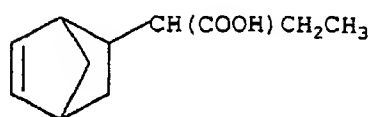
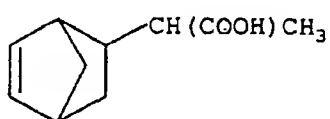
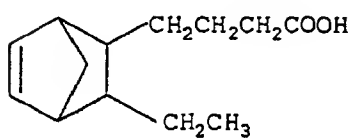
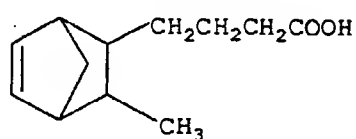
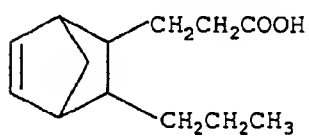
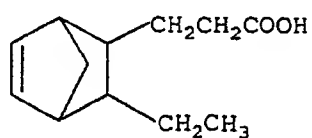
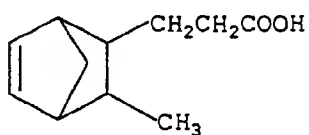
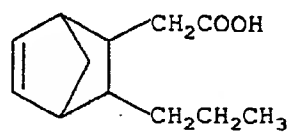
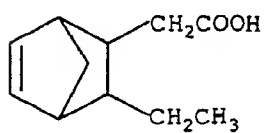
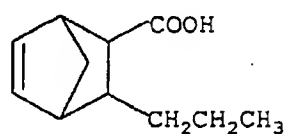
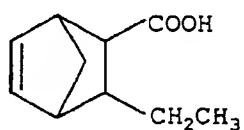
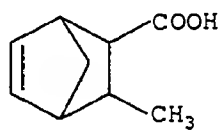
와 같은 4환상 알콜류; 및



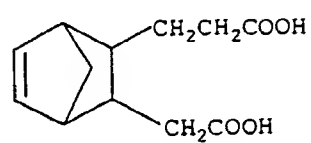
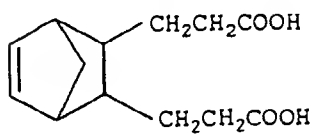
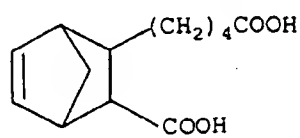
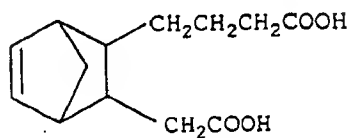
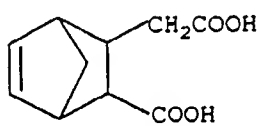
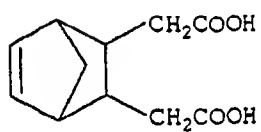
와 같은 4환상 디올류.

상기식(8)에서 Y가 -COOH인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음을 들 수 있다:

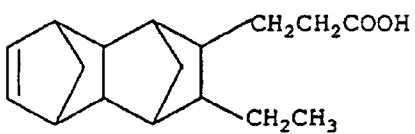
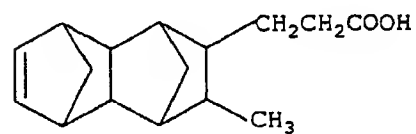
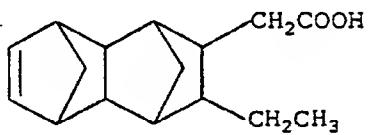
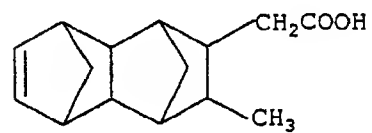
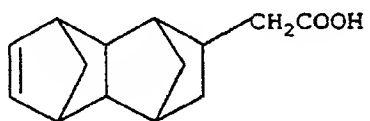
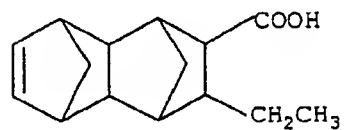
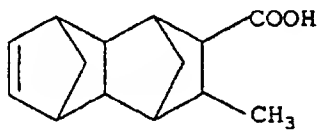
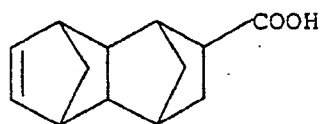




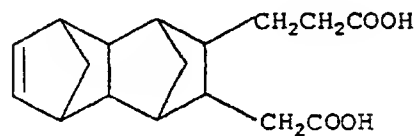
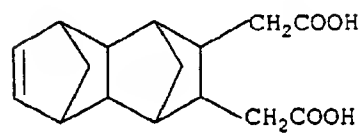
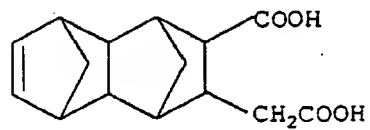
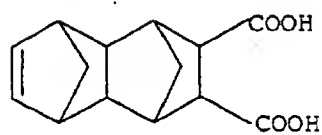
과 같은 2환상 모노카복실산류;



와 같은 2환상 디카복실산류;

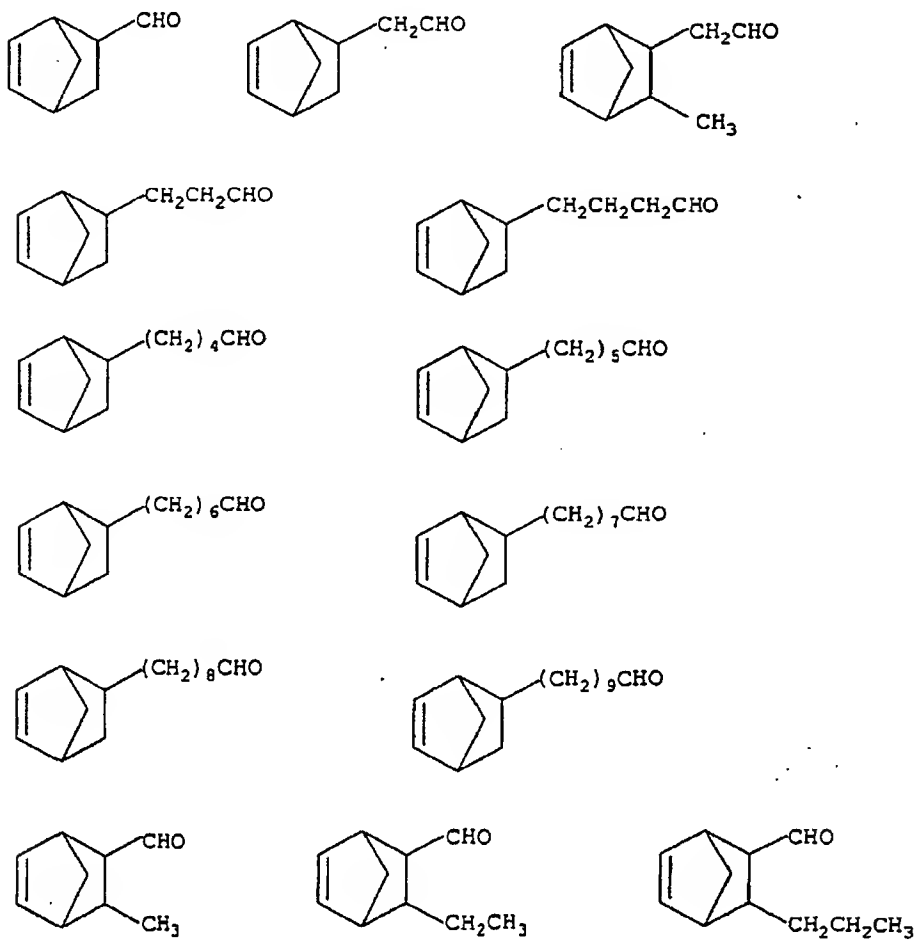


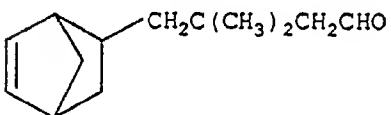
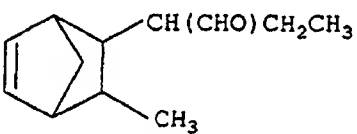
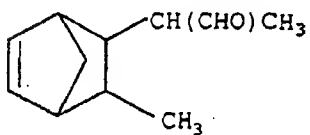
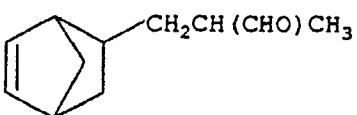
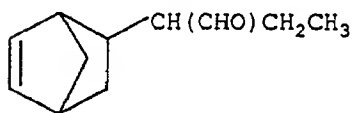
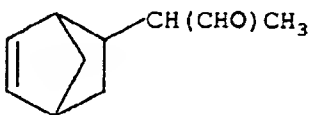
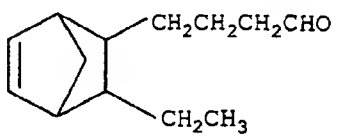
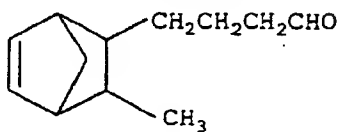
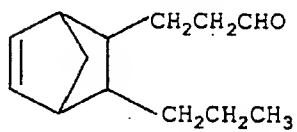
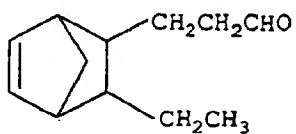
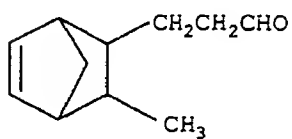
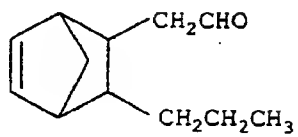
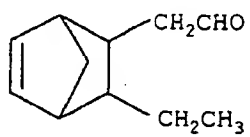
와 같은 4환상 카복실산류; 및



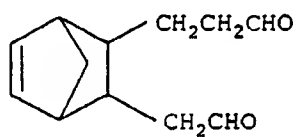
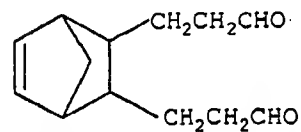
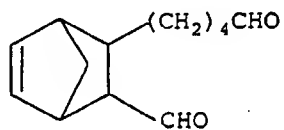
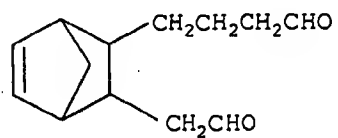
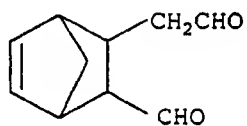
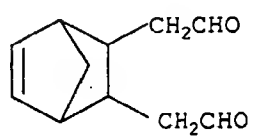
와 같은 4환상 디카복실산류.

상기식(8)에서 Y가 -CHO인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음을 들 수 있다:

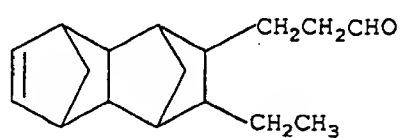
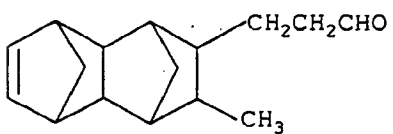
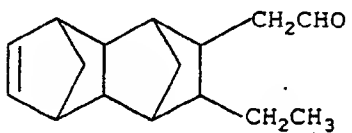
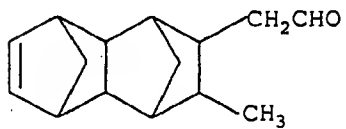
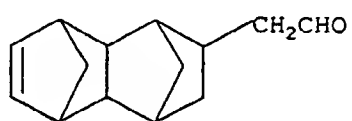
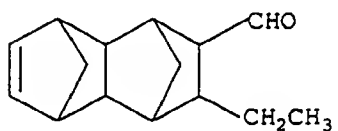
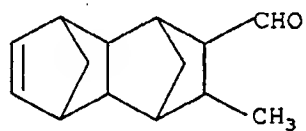
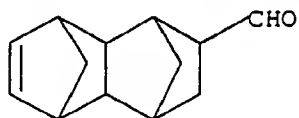




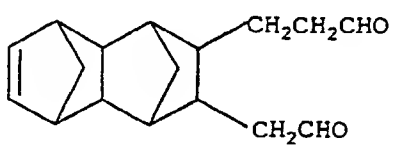
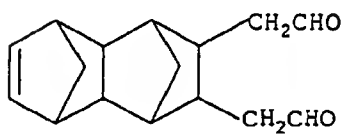
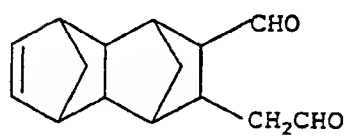
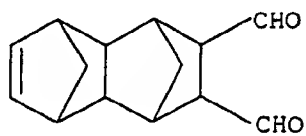
과 같은 2환상 알데히드류:



와 같은 2환상 디알데히드류:

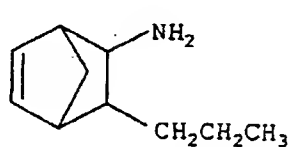
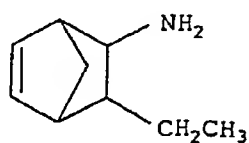
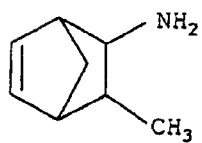
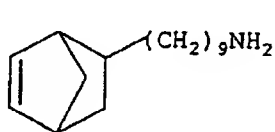
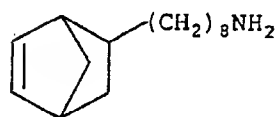
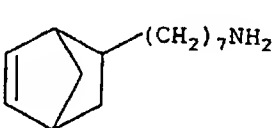
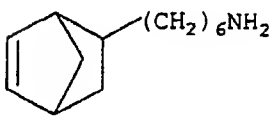
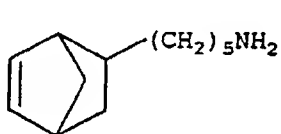
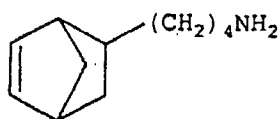
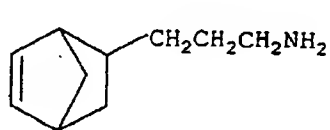
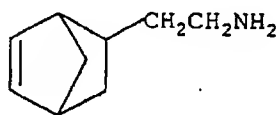
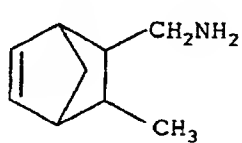
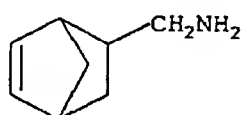
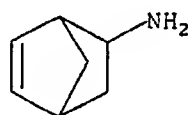


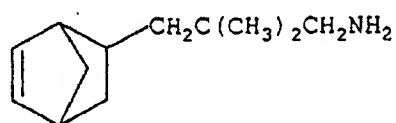
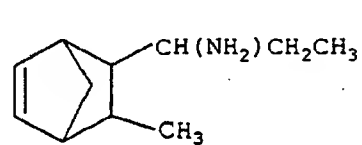
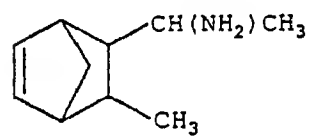
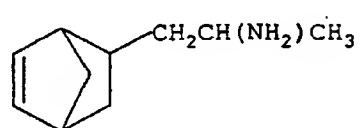
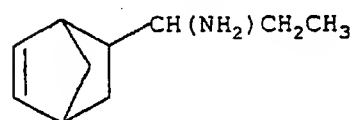
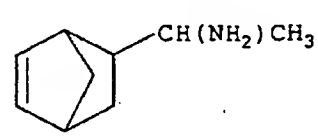
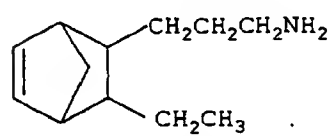
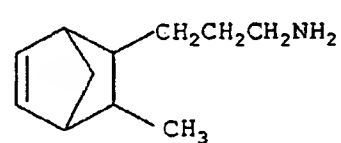
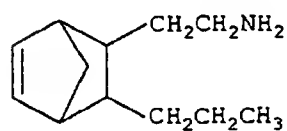
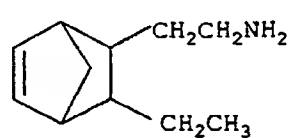
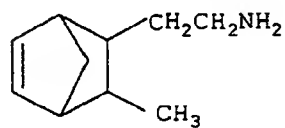
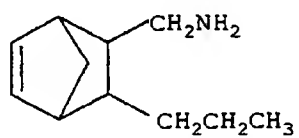
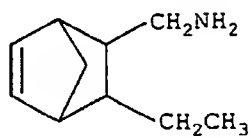
와 같은 4환상 알데히드류: 및



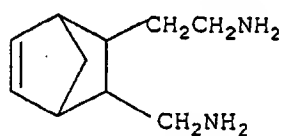
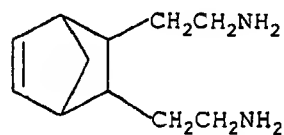
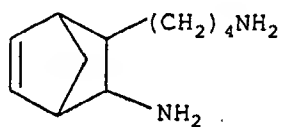
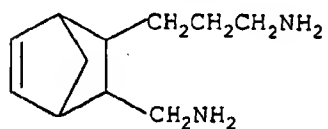
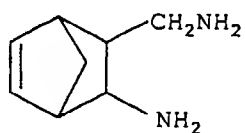
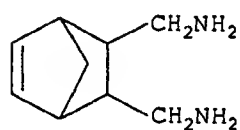
와 같은 4환상 디알데하이드류.

상기식(8)에서 Y가 -NH₂ 인 극성기 함유 단량체의 예로는 다음을 들 수 있다:

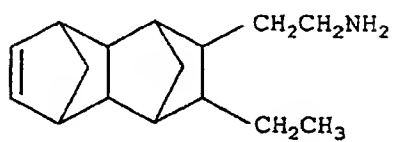
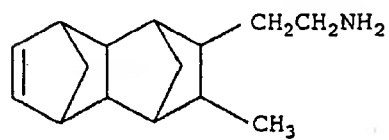
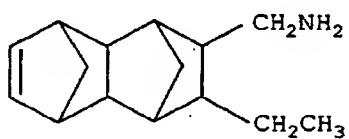
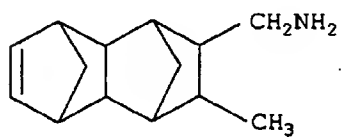
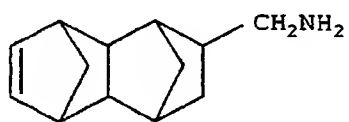
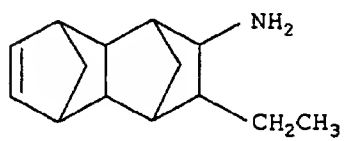
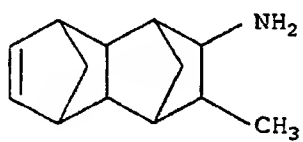
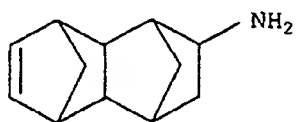




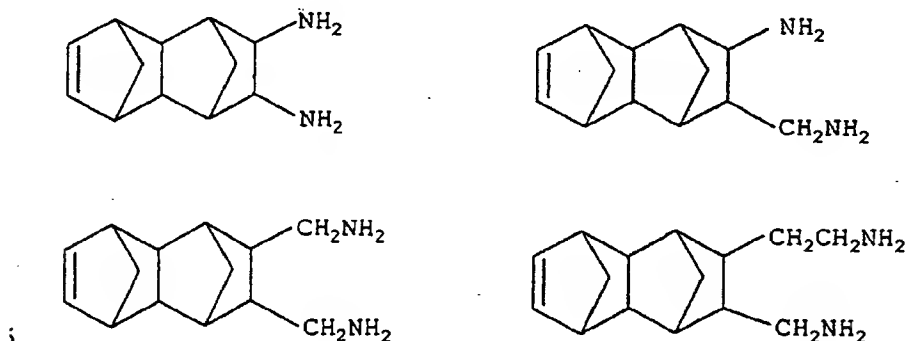
과 같은 2환상 모노아민류;



와 같은 2환상 디아민류;



와 같은 4환상 모노아민류; 및



와 같은 4환상 디아민류.

본 발명에서는, 폴리에테르를 α -올레핀류 및 극성기 함유 단량체와 공중합할 수도 있다. 폴리에테르의 예로는 시클로펜텐, 시클로헥텐, 2-메틸-1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타하이드로나프탈렌, 스티렌 및 비닐시클로헥산 등의 지방족환 또는 방향족환을 갖는 올레핀류; 부타디엔, 이소프렌, 1,4-헥사디엔, 디시클로펜타디엔, 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 7-메틸-1,6-옥타디엔 등의 쇠상 또는 환상 디엔류; 6,10-디메틸-1,5,9-운데카트리엔 및 5,9-디메틸-1,4,8-데카트리엔 등의 쇠상 또는 환상 트리엔류; 및 6,10,14-트리메틸-1,5,9,13-펜타데카테트라엔 및 5,9,13-트리메틸-1,4,8,12-테트라데카테트라엔 등의 쇠상 또는 환상 테트라엔류를 들 수 있다.

본 발명의 제1 태양에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체의 하나의 제조 방법으로는, 상기 올레핀 중합 촉매의 존재하에서, 상기 탄소수 2~20의 α -올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 올레핀과, 상기식(7)으로 표시되는 극성기 함유 단량체 및/또는 상기식(8)으로 표시되는 극성기 함유 단량체를 하기의 중합 조건하에서 중합하는 것이다.

상기 극성기 함유 단량체가 상기식(7)에서의 X가 -OH이고 또한 상기식(8)에서의 Y가 -OH인 단량체인 경우, 상기식(11)~(16)중 어느 하나로 표시되는 천이 금속 화합물(A)을 사용하는 것이 바람직하며, 상기식(11)~(15)중 어느 하나로 표시되는 천이 금속 화합물(A)을 사용하는 것이 더 바람직하다. 상기 극성기 함유 단량체가 상기식(7)에서의 X가 -NR'R"(R'와 R"는 같거나 달라도 좋고, 각각 수소 원자 또는 알킬기)이고 또한 상기식(8)에서의 Y가 -NR₂(R은 수소 원자 또는 알킬기)인 단량체인 경우, 상기식(11)~(16)중 어느 하나로 표시되는 천이 금속 화합물(A)을 사용하는 것이 바람직하며, 상기식(11), (12), (14), (15) 및 (16)중 어느 하나로 표시되는 천이 금속 화합물(A)을 사용하는 것이 더 바람직하다.

본 발명의 제1 태양에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제조 방법에서는, 극성기의 종류와 반응 조건을 선택함으로써, 극성기를 중합체쇄의 말단 또는 주쇄 내부에 선택적으로 도입할 수 있다. 또한, 중합시에 2종 이상의 올레핀을 사용함으로써 상기 극성기 함유 중합체의 특성을 변경할 수 있다.

관능기 함유 단량체에 의한 촉매의 불활성화는 상기 천이 금속 화합물(A) 및/또는 상기 극성기 함유 단량체와 상기 유기 알루미늄 화합물을 미리 접촉시킴으로써 낮게 할 수 있다.

상기 극성기 함유 단량체와 상기 유기 알루미늄 화합물을 접촉시키기 위한 방법으로는, 이들을 중합계에 첨가하기에 전에 이들을 미리 접촉시키는 방법과, 상기 두성분을 중합계에 연속적으로 첨가하는 방법이 있으며, 이들 방법 모두 유용하다.

상기 천이 금속 화합물과 상기 유기 알루미늄 화합물을 접촉시키기 위한 방법으로는, 이들을 중합계에 첨가하기에 전에 미리 접촉시키는 방법과, 상기 두성분을 상기와 비슷하게 중합계에 연속적으로 첨가하는 방법이 있으며, 이들 방법 모두 유용하다.

상기 중합에서, 천이 금속 화합물(A)은 중합 용적 1리터 당, 천이 금속 원자로 환산하여 통상 0.00005~0.1mmol, 바람직하게는 0.0001~0.05 mmol 사용된다.

유기 알루미늄 옥시화합물(B-1)은 알루미늄 원자의 양이 천이 금속 원자 1몰당, 통상 1~10,000몰, 바람직하게는 10~5,000몰이 되게 사용한다.

이온화 이온성 화합물(B-2)은 붕소 원자의 양이 천이 금속원자 1몰당, 통상 0.5~500몰, 바람직하게는 1~100몰이 되게 사용한다.

유기 알루미늄 화합물(B-3)은 알루미늄 원자의 양이 천이 금속 원자 1몰당, 통상 10~500몰, 바람직하게는 20~200몰이 되게 사용한다.

유기 알루미늄 옥시 화합물(B-1)과 유기 알루미늄 화합물(B-3)을 조합하여 사용하는 경우에는, 유기 알루미늄 화합물(B-3)은 유기 알루미늄 옥시 화합물(B-1)내의 알루미늄 원자 1몰당, 통상 0~200몰, 바람직하게는 0~100몰의 양으로 필요에 따라 사용한다. 이온화 이온성 화합물(B-2)과 유기 알루미늄 화합물(B-3)을 조합하여 사용하는 경우에는, 유기 알루미늄 화합물(B-3)은 이온화 이온성 화합물(B-2)내의 붕소 원자 1몰당, 통상 0~1000몰, 바람직하게는 0~5몰의 양으로 필요에 따라 사용한다.

유기 실리콘 화합물(C)을 사용하는 경우, 상기 화합물은 상기 천이 금속 원자 1몰당, 통상 1~10000몰, 바람직하게는 10~5000몰 사용한다.

디알킬 아연 화합물(D)을 사용하는 경우, 상기 화합물은 상기 천이 금속 원자 1몰당, 통상 1~10000몰, 바람직하게는 10~5000몰 사용한다.

수소를 사용하는 경우, 수소는 중합에 제공되는 올레핀과 극성기 함유 단량체의 합계량 1몰당, $10^{-5} \sim 1$ 몰, 바람직하게는 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ 몰 사용한다.

상기 극성기 함유 단량체와 천이 금속 원자 사이의 비는 특별히 한정되지 않지만, 극성기 함유 단량체/천이 금속 원자의 비는 통상 1/100~1000 0/1, 바람직하게는 1/10~5000/1이다.

올레핀과 상기 극성기 함유 단량체의 공중합은 현탁 중합 또는 용액 중합 등의 액상 중합법, 기상 중합법 및 고압법 중 어느 것으로도 실시할 수 있다.

액상 중합법에서는 불활성 탄화수소 매체를 사용하며, 이것의 예로는 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸 및 등유 등의 지방족 탄화수소; 시클로펜탄, 시클로헥산 및 메틸시클로펜탄 등의 지환족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소; 에틸렌클로라이드, 클로로벤젠 및 디클로로메탄 등의 할로겐화 탄화수소를 들 수 있다. 또, 올레핀 자체를 용매로 사용할 수도 있다. 이들 용매는 조합하여 사용해도 좋다.

현탁 중합법을 실시할 경우, 중합 온도는 통상 $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $0 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 이고; 용액 중합법을 실시할 경우, 중합 온도는 통상 $0 \sim 300^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $20 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 이고, 기상 중합법을 실시하는 경우, 중합 온도는 통상 $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 이고, 고압법을 실시할 경우, 중합 온도는 통상 $50 \sim 1000^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $100 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 이다. 중합 압력은 통상 상압~ $100\text{kg}/\text{cm}^2$, 바람직하게는 상압~ $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 이다. 고압법의 경우에는 통상 $100 \sim 10000\text{kg}/\text{cm}^2$, 바람직하게는 $500 \sim 5000\text{kg}/\text{cm}^2$ 이다. 중합 반응은 배치식, 반연속식 및 연속식 중 어느 방법으로도 실시할 수 있다. 또한 중합을 반응 조건이 다른 2단 이상으로 나누어 행할 수도 있다.

얻어지는 극성기 함유 올레핀 공중합체의 분자량은 수소, 유기 실리콘 화합물 또는 디알킬아연 화합물의 양을 조정하거나 또는 중합 온도 또는 중합 압력을 변화시킴으로써 조절할 수 있다.

본 발명의 제1 태양에 의한 극성기 함유 공중합체의 제조 방법에서는,

(A) 상기 천이 금속의 화합물과,

(B) (B-1) 유기 알루미늄 옥시 화합물,

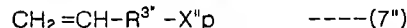
(B-2) 상기 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및

(B-3) 유기 알루미늄 화합물;

로부터 선택하는 적어도 하나의 화합물

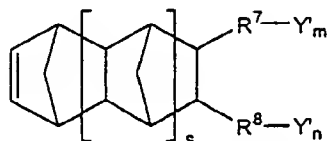
로 되는 촉매의 존재하에서,

탄소수 2~20의 α -올레핀과 하기식(7') 및/또는(8')으로 표시되는 극성기 함유 단량체를 공중합한다.



식 중, R^3 은 탄소수 2 이상의 탄화수소기이고, X^n 은 $-\text{OR}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CRO}$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}$ (R 은 수소 원자 또는 탄화수소기), 에폭시기, $-\text{C}\equiv\text{N}$ 또는 $-\text{NH}_2$ 이고, p 는 1~3의 양의 정수이다.

상기식(7')으로 표시되는 극성기 함유 단량체는 예를 들어, 상기식(7')에서 X 가 $-\text{OH}$ 및 $-\text{NR}_2$ 이외의 기인 극성기 함유 단량체이다.



... (8')

식 중, R^7 은 직접 결합 또는 탄소수 1 이상의 지방족 탄화수소기이며, R^8 은 수소 원자, 직접 결합 또는 탄소수 1 이상의 지방족 탄화수소기이며, Y^n 은 $-\text{OR}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CRO}$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}$ (R 은 수소 원자 또는 탄화수소기), 에폭시기, $-\text{C}\equiv\text{N}$ 또는 $-\text{NH}_2$ 이고, m 과 n 은 각각 0~2의 정수이고, $m+n$ 은 0이 아니며, p 는 0 또는 1이다.

상기식(8')으로 표시되는 극성기 함유 단량체는 예를 들어, 상기식(8')에서 Y 가 $-\text{OH}$ 및 $-\text{NR}_2$ 이외의 기인 극성기 함유 단량체이다.

상기 극성기 함유 단량체는 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

중합 조건은 상기한 중합 조건과 같다.

다음에, 본 발명의 제2 태양에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제조 방법을 설명한다.

본 발명의 제2 태양에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제조 방법은

(A) 주기율표 제3족(란타노이드 및 악티노이드를 포함함)~10족으로부터 선택한 천이 금속의 화합물, 바람직하게는 상기식 (11)~(15) 중 어느 하나로 표시되는 천이 금속 화합물,

(B) (B-1) 유기 알루미늄 옥시화합물,

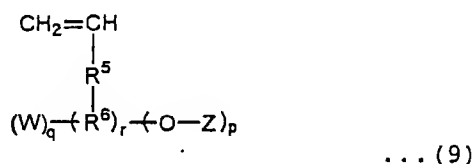
(B-2) 상기 화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및

(B-3) 유기 알루미늄 화합물;

으로부터 선택하는 적어도 하나의 화합물

로 되는 촉매의 존재하에서,

탄소수 2~20의 α -올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 α -올레핀과, 상기식(9)으로 표시되는 거대 단량체와, 상기식(7)으로 표시되는 극성기 함유 단량체 및 상기식(8)으로 표시되는 극성기 함유 단량체로부터 선택한 적어도 하나의 극성기 함유 단량체를 공중합하는 것이다;

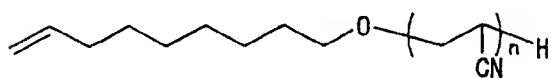
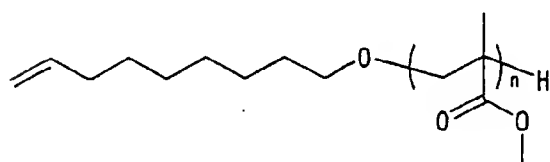
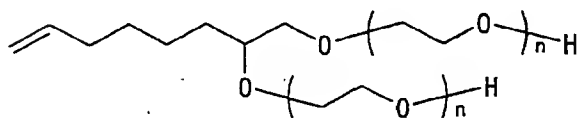
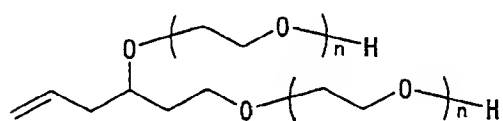


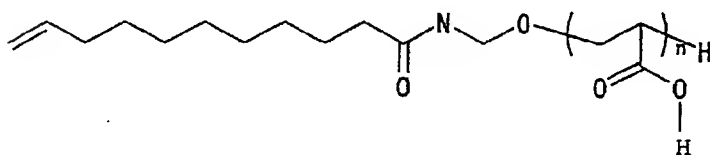
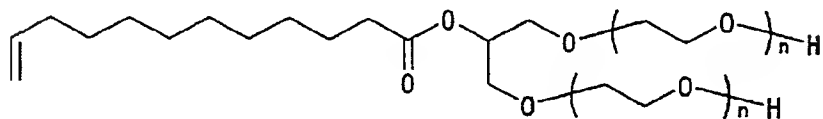
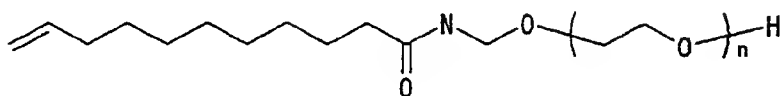
식 중, R^5 , R^6 , z, w, p, q 및 r은 각각 상기식(4)에서의 R^5 , R^6

, z, w, p, q 및 r와 같다.

상기식(7)으로 표시되는 극성기 함유 단량체가 본 발명의 극성기 함유 단량체로 사용되는 경우, 본 발명의 제2 태양의 극성기 함유 올레핀 공중합체가 얻어진다.

상기식(9)으로 표시되는 거대 단량체의 예는 다음의 거대 단량체를 들 수 있다:





etc.

상기 거대 단량체는 예를 들어 극성 단량체(후술함)를 사용하여 제조할 수 있으며, 구체적으로는 상기 거대 단량체는 하기 공정(i)과 유사하게 음이온 중합, 개환 중합 또는 중축합을 통하여 극성기 함유 단량체의 극성기로부터 중합체 세그먼트를 제조함으로써 제조할 수 있다.

탄소수 2~20의 α -올레핀과 상기식(9)으로 표시되는 거대 단량체의 공중합은 하기 공정(i)에서 탄소수 2~20의 α -올레핀과 하기식(10)으로 표시되는 극성기 함유 단량체의 공중합에 사용된 조건과 동일한 조건하에서, 하기 공정(i)에서 탄소수 2~20의 α -올레핀과 하기식(10)으로 표시되는 극성기 함유 단량체의 공중합에 사용된 촉매와 동일한 올레핀 중합 촉매를 사용하여 행한다.

본 발명의 제2 태양에 의한 극성기 함유 공중합체의 제조 방법은, 상기 탄소수 2~20의 α -올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 올레핀과, 하기식(9)으로 표시되는 거대 단량체와, 상기식(7)으로 표시되는 극성기 함유 단량체 및 상기식(8)으로 표시되는 극성기 함유 단량체로 구성되는 군으로부터 선택한 적어도 하나의 극성기 함유 단량체를 상기한 올레핀 중합 촉매의 존재하에서, 제1 태양에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체를 제조하는 방법과 동일한 중합 조건으로 공중합한다.

본 발명의 제3 태양에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제조 방법은

(A) 주기율표 제3족(란타노이드 및 악티노이드를 포함함)~10족으로부터 선택한 전이 금속의 화합물과,

(B) (B-1) 유기 알루미늄 옥시화합물,

(B-2) 상기 화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및

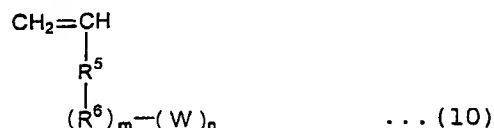
(B-3) 유기 알루미늄 화합물;

으로부터 선택하는 적어도 하나의 화합물

로 되는 촉매의 존재하에서,

탄소수 2~20의 α -올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 α -올레핀과, 하기식(10)(이후에는 "극성기 함유 단량체(10)"이라 하는 경우도 있음)으로 표시되는 극성기 함유 단량체, 및 필요에 따라서 상기식(8)으로 표시되는 극성기 함유 단량체를 공중합한 후에,

다음 공정(i)과 (ii) 중 어느 하나를 행하여, 분기형 극성기 함유 올레핀 공중합체를 제조한다;



식 중, R^5 , R^6 , m , W 및 n 은 각각 상기식(5)에서의 R^5 , R^6 , m , W 및 n 와 동일하다;

(i) 상기 공중합된 극성기 함유 단량체(10)의 W 부분으로부터, 음이온 중합, 개환 중합 또는 중축합에 의하여 Z 부분을 형성한다;

(ii) 공중합된 극성기 함유 단량체(10)의 W 부분을 음이온 중합, 개환 중합 또는 중축합에 의하여 얻어진 중합체의 말단 관능기와 반응시킨다.

공정(i)을 하기에 더 구체적으로 설명한다.

상기 공정(i)에서, 탄소수 2~20의 α -올레핀과 극성기 함유 단량체(10), 및 필요에 따라서 상기식(8)으로 표시되는 극성기 함유 단량체를 공중합하여 관능기 함유 올레핀 공중합체를 제조한 후, 상기 공중합된 관능기 함유 단량체의 W 부분에 함유된 극성기로부터, 음이온 중합, 개환 중합 또는 중축합에 의하여 중합체 세그먼트(Z)를 형성한다.

중합체 세그먼트가 관능기 함유 올레핀 공중합체의 구성 단위(이 구성 단위는 극성기 함유 단량체(10)으로부터 유도됨)내의 임의 W 부분내에 함유된 극성기로부터 형성되는 경우, 이 구성 단위는 구성 단위(4)가 된다. 중합체 세그먼트가 극성기 함유 올레핀 공중합체의 구성 단위(이 구성 단위는 극성기 함유 단량체(10)으로부터 유도됨)내의 임의 W 부분내에 함유된 극성기로부터 형성되지 않는 경우, 이 구성 단위는 구성 단위(5)가 된다.

탄소수 2~20의 α -올레핀의 예로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 1-펜텐, 3-에틸-1-부텐, 1-헥센, 4-에틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 4,4-디메틸-1-헥센, 4-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 1-에이코센을 들 수 있다. 이들 중에서, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-에틸-1-펜텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로부터 선택한 적어도 2개의 α -올레핀이 바람직하다.

극성기 함유 단량체(10)의 예는 다음을 들 수 있다.

상기식(10)에서 W 가 하이드록시기인 화합물, 구체적으로는

4-펜텐-1-올, 5-헥센-1-올, 6-헥텐-1-올, 7-옥텐-1-올, 8-노넨-1-올, 9-데센-1-올, 10-운데센-1-올 및 11-도데센-1-올 등의 ω -알케닐알콜류;

5-헥센-2-올, 6-헥텐-2-올, 7-옥텐-2-올, 8-노넨-2-올, 9-데센-2-올, 10-운데센-2-올, 6-헵텐-3-올, 7-옥텐-3-올, 8-노넨-3-올, 9-데센-3-올, 10-운데센-3-올, 11-도데센-3-올, 7-옥텐-4-올, 8-노넨-4-올, 9-데센-4-올, 10-운데센-4-올, 8-노넨-5-올, 9-데센-5-올 및 10-운데센-5-올 등의 직쇄 탄화수소기를 갖는 알콜류;

2-에틸-5-헥센-1-올, 3-메틸-6-헵텐-1-올, 3-메틸-7-옥텐-1-올, 4-메틸-8-노넨-1-올, 3-에틸-9-데센-1-올, 2-메틸-10-운데센-2-올, 2,2-디메틸-7-옥텐-1-올, 3-에틸-2-메틸-8-노넨-1-올, 2,2,3-트리메틸-9-데센-1-올 및 2,3,3,4-테트라메틸-10-운데센-2-올 등의 분기 탄화수소기를 갖는 알콜류;

9-데센-1,2-디올, 10-운데센-1,2-디올, 11-도데센-1,2-디올 및 11-도데센-1,2-디올 등의 디올류; 및

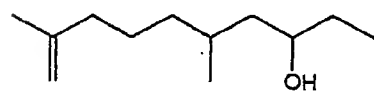
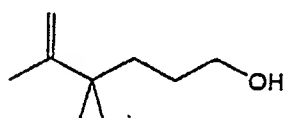
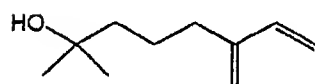
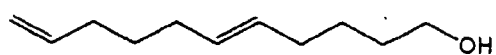
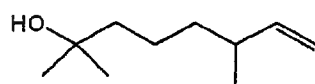
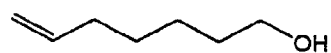
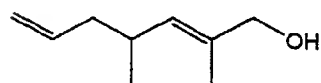
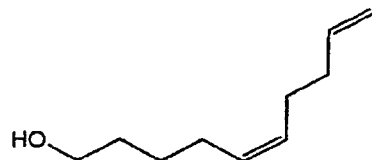
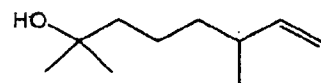
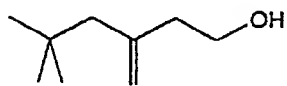
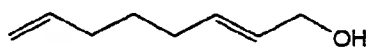
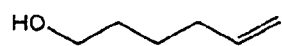
10-운데센-1,2,3-트리올 등의 트리올류; 및

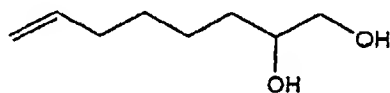
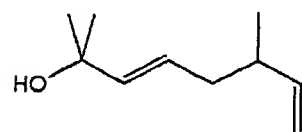
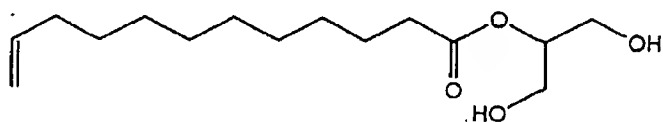
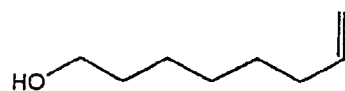
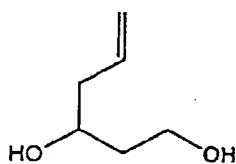
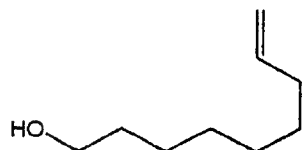
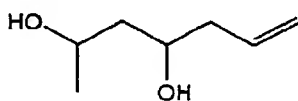
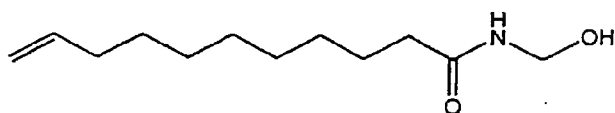
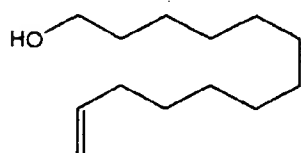
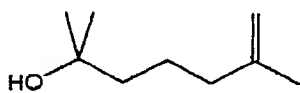
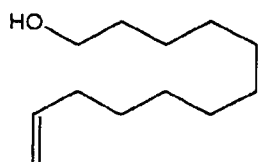
상기식(10)에서 W 가 에폭시기인 화합물, 구체적으로는

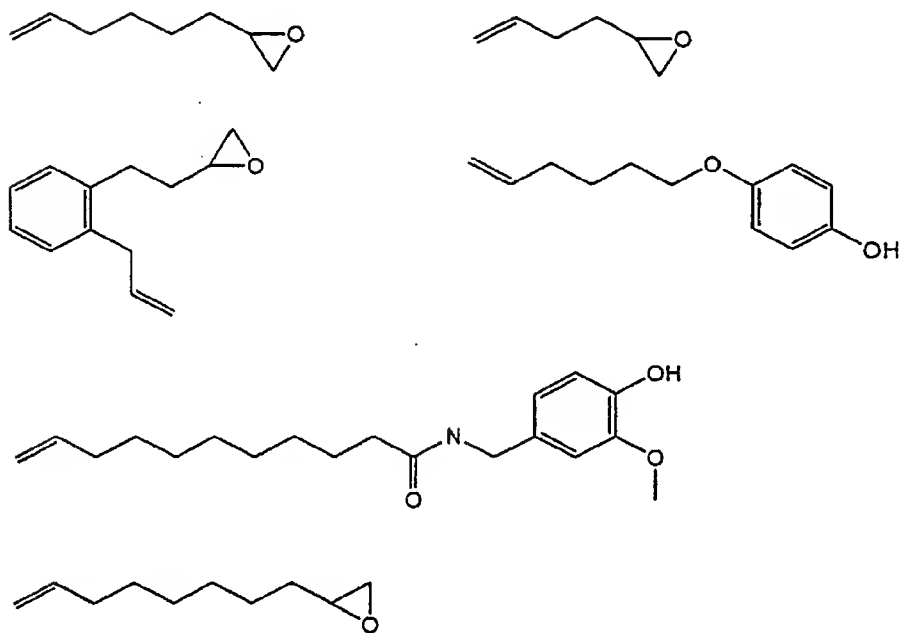
5-헥센에폭사이드, 6-헵텐에폭사이드, 7-옥텐에폭사이드, 8-노넨에폭사이드, 9-데센에폭사이드, 10-운데센에폭사이드 및 11-도데센에폭사이드 등의 ω -알케닐에폭사이드류; 및

2-메틸-5-헥센에폭사이드, 2-메틸-6-헵텐에폭사이드, 2-메틸-7-옥텐에폭사이드, 2-메틸-8-노넨에폭사이드, 2-메틸-9-데센에폭사이드 및 2-메틸-10-운데센에폭사이드 등의 분기 탄화수소기를 갖는 ω -알케닐에폭사이드류.

극성기 함유 단량체(10)의 예로는 다음 화합물을 더 들 수 있다.







또한, n-노닐-1-올, 1,2-에폭시-노닐, n-운데실-1-올, 및 4-헥세닐옥시페놀을 사용할 수 있다.

탄소수 2~20의 α -올레핀과 상기 극성기 함유 단량체(10), 및 필요에 따라서 상기식(8)으로 표시되는 극성기 함유 단량체의 공중합은

(A) 주기율표 제3족(란타노이드 및 악티노이드를 포함함)~10족으로부터 선택한 천이 금속의 화합물과,

(B) (B-1) 유기 알루미늄 옥시화합물,

(B-2) 상기 화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및

(B-3) 유기 알루미늄 화합물;

으로부터 선택하는 적어도 하나의 화합물

로 되는 촉매의 존재하에서,

제1 태양의 극성기 함유 올레핀 공중합체를 제조하는 방법과 동일한 중합 조건하에서 행한다.

그 후, 상기에서 얻은 관능기 함유 올레핀 공중합체내의 공중합된 극성기 함유 단량체(10)의 W 부분으로부터, 음이온 중합, 개환 중합 또는 중축합에 의하여 Z 부분을 형성한다.

공중합된 극성기 함유 단량체(10)의 W 부분으로부터 음이온 중합, 개환 중합 또는 중축합에 의하여 Z부분을 제조하기 위하여, 예를 들어, 극성 단량체를 극성기 함유 올레핀 공중합체 및 프로톤 이탈제 존재하에서 또는 극성기 함유 올레핀 공중합체, 프로톤 이탈제 및 활성 수소 화합물의 존재하에서 음이온 중합하는 것이다.

상기 극성 단량체의 예로는 (메트)아크릴산 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 비닐피리딘, N-치환 알레이미드, 비닐케톤 및 스티렌 유도체와 같은 상기 구성 단위(4)에서의 예를 들 수 있다.

이들 극성 단량체 중에서, 하나의 분자에 2개 이상의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물은 화합물 자체의 중합체에 고가교 중합체를 제공하며, 그러나, 상기 화합물이 에틸렌성 불포화 결합을 1개만 갖는 극성이 함유 에틸렌성 불포화 단량체와 공중합되는 경우, 에틸렌성 불포화 결합을 단지 1개만 갖는 극성이 함유 에틸렌성 불포화 단량체로부터 제조된 중합체의 주쇄는 서로 가교될 수 있다.

상기 극성 단량체 중에서, 1가 알콜과 아크릴산 또는 메타크릴산의 모노 에스테르, 에테르 결합에 의하여 1개 말단이 보호된 2가 알콜과 아크릴산 또는 메타크릴산의 모노 에스테르, 2가 또는 고급 알콜의 모든 하이드록시기와 아크릴산 또는 메타크릴산이 에스테르화한 폴리에스테르, 아크릴로나트릴, 메타크릴로나트릴, N,N-디치환 퍼리딘, N-방향족 치환 말레이미드 및 비닐케톤이 바람직하다.

더욱 바람직한 것은 1가 알콜과 아크릴산 또는 메타크릴산의 모노 에스테르, 에테르 결합에 의하여 1개 말단이 보호된 2가 알콜과 아크릴산 또는 메타크릴산의 모노 에스테르, 2가 또는 고급 알콜의 모든 하이드록시기와 아크릴산 또는 메타크릴산이 에스테르화한 폴리에스테르, 아크릴로나트릴, 메타크릴로나트릴 및 N,N-디치환된 모노아크릴아미드이다.

상기 극성 단량체의 예로는 알킬렌 옥사이드 화합물과 같은 상술한 구성 단위(4)에서의 예를 들 수 있다.

상기 극성 단량체는 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 2종 이상 조합하여 사용하는 경우, 알킬렌 옥사이드 화합물 이외의 극성 단량체(이 단량체는 종종 "에틸렌성 불포화 단량체"라 하는 경우도 있음)와 알킬렌 옥사이드 화합물의 조합이 바람직하다.

복수의 극성 단량체를 조합하여 공중합하는 경우, 1개의 에틸렌성 불포화 단량체와 복수의 알킬렌 옥사이드 화합물의 사용, 복수의 에틸렌성 불포화 단량체와 1개의 알킬렌 옥사이드 화합물의 사용, 또는 복수의 에틸렌성 불포화 단량체와 복수의 알킬렌 옥사이드 화합물의 사용이 가능하며, 중합조에 이들 성분을 첨가하는 방법으로는, 동시에 첨가하는 방법, 연속적으로 첨가하는 방법, 또는 연속 첨가를 반복하는 방법을 채택할 수 있다.

복수의 극성 단량체를 조합하여 사용하여 동시에 공중합하면, 사용된 화합물의 반응성에 따라 다르긴 하지만, 랜덤성이 비교적 높은 공중합체로 구성된 중합체 세그먼트가 얻어진다. 2개 이상의 단량체를 연속적으로 공중합하면, 2개 이상의 블록을 함유하는 블록 공중합체로 구성된 중합체 세그먼트가 얻어진다. 상기 연속 첨가를 반복하면, 복잡한 공중합체로 구성된 중합체 세그먼트가 얻어진다.

그 중에서, 상기 에틸렌성 불포화 단량체와 상기 알킬렌 옥사이드 화합물을 연속적으로 사용하여, 상기 복수의 단량체로부터 형성된 블록 공중합체로 구성된 중합체 세그먼트를 제조하는 것이 바람직하다. 이 경우에, 알킬렌 옥사이드 화합물은 프로필렌 옥사이드 또는 메틸렌 옥사이드가 보다 바람직하며, 프로필렌 옥사이드가 가장 바람직하다.

활성 수소 화합물은, 예를 들어 탄소 원자상에 활성 수소를 갖는 활성 수소 화합물, 산소 원자상에 활성 수소를 갖는 활성 수소 화합물, 질소 원자상에 활성 수소를 갖는 활성 수소 화합물, 또는 황 원자상에 활성 수소를 갖는 활성 수소 화합물이다.

탄소 원자상에 활성 수소를 갖는 활성 수소 화합물의 예로는 시안화수소; 에틸아세테이트, 시클로헥실 프로피오네이트, 이소프로필 부티레이트, 메틸 이소부티레이트, t-부틸 이소부티레이트, 헥실 카프로에이트, 부틸 라우레이트, 메틸 스테아레이트, 메틸 올레이트, 메틸페닐아세테이트, 메틸시클로헥사카복실레이트, 1,2-비스(2-프로필카보닐옥시)에탄 및 1,2,3-트리스(2-프로필카보닐옥시)프로판 등의 모노 카복실산 에스테르류; 디메틸알로네이트, 디메틸메틸알로네이트, 디메틸석시네이트, 부틸 2,3-디메틸석시네이트, 메틸아디페이트, 에틸수베레이트, 메틸부탄테트라카복실레이트, 1,2-비스(2-메톡시카보닐메톡시)에탄, 1,2-비스(2-메톡시카보닐메톡시)에탄, 1,2-비스(2-메톡시카보닐프로필머카프토)에탄 및 N,N,N'-테트릭스(2-부톡시카보닐프로필)에틸렌디아민 등의 다가 카복실산 에스테르류; 메틸아세토아세테이트, 시클로헥실아세토아세테이트, 메틸카바모일아세테이트, 메틸 2-시클로헥실카보닐아세테이트 및 부틸벤조일아세테이트 등의 케토카복실산 에스테르류; 아세토나트릴, 2-시아노프로판, 알론나트릴, 메틸알론나트릴, 1,3-디시아노프로판 및 아디포나트릴 등의 나트릴류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 디이소프로필케톤, 디시클로헥실케톤, 아세토페논 및 이소프로필페닐케톤 등의 케톤류들을 들 수 있다.

산소 원자상에 활성 수소를 갖는 활성 수소 화합물의 예로는 물; 메탄올, 메탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부틸알콜, sec-부틸알콜, t-부틸알콜, 이소펜틸알콜, t-펜틸알콜, n-옥틸알콜, 카우릴알콜, 세틸알콜, 시클로헥사놀, 알릴알콜, 크로틸알콜, 메틸비닐카비놀, 벤질알콜, 1-페닐메틸알콜, 트리페닐카비놀, 신나일알콜, 퍼플루오로-t-부틸알콜, α-하이드록시이소프로필 페닐 케톤, α-하이드록시시클로헥실 페닐 케톤, α-하이드록시이소프로필 나프틸 케톤 및 메틸 α-하이드록시이소부틸레이트 등의 1가 알콜류; 에틸렌글리콜, 프로판글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로판글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 디글리세롤, 펜타에리트리톨 및 디펜타에리트리톨 등의 다가 알콜류; 및 페놀, 크레졸, 크시레놀, 2-나프톨, 2,6-디하이드록시나프탈렌 및 비스페놀A 등의 방향족 하이드록시 화합물류들을 들 수 있다.

질소 원자상에 활성 수소를 갖는 활성 수소 화합물의 예로는 메틸아민, 에틸아민, n-프로필아민, 이소프로필아민, n-부틸아민, 이소부틸아민, sec-부틸아민, t-부틸아민, 시클로헥실아민, 벤질아민, β-페닐에틸아민, 아닐린, o-톨루이딘, m-톨루이딘 및 p-톨루이딘 등의 지방족 또는 방향족 1차 아민류; 디메틸아민, 메틸에틸아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 에틸-n-부틸아민, 메틸-sec-부틸아민, 디페틸아민, 디시클로헥실아민, N-메틸아닐린 및 디페닐아민 등의 지방족 또는 방향족 2차 아민류; 에틸렌디아민, 디(2-아미노에틸)아민, 헥사메틸렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐에탄, 트리(2-아미노에틸)아민, N,N'-디메틸에틸렌디아민, N,N'-디에틸에틸렌디아민 및 디(2-메틸아미노에틸)아민 등의 1차 또는 2차 아미노기를 갖는 다가 아민류; 피롤리딘, 피페리딘, 모르포린 및 1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린 등의 포화 환상 2차 아민류; 3-피롤린, 피롤, 인돌, 카바졸, 이미다졸, 피라졸 및 퓨린 등의 불포화 환상 2차 아민류; 피페라진, 피라진 및 1,4,7-트리아자시클로노난 등의 2차 아미노기를 갖는 환상 다가 아민류; 아세트아미드, 프로피온아미드, N-에틸프로피온아미드, N-메틸벤즈아미드 및 N-에틸스테아르아미드 등의 비치환 또는 N-모노치환 산 아미드류; β-프로피오락탐, 2-피롤리돈, δ-발레로락탐 및 ε-카프로락탐 등의 환상 아미드류; 및 숙신아미드, 말레이아미드 및 프탈아미드 등의 디카복실산의 아미드류들을 들 수 있다.

황 원자상에 활성 수소를 갖는 활성 수소 화합물의 예로는, 메탄티올, 에탄티올, n-부탄티올, t-부탄티올, 헥산티올, 데칸티올, 시클로헥실메르카프탄 및 시클로헥실메르카프탄 등의 모노티올류; 1,2-에탄디티올, 1,3-프로판디티올, 2,3-부탄디티올, 1,6-헥산디티올, 1,2,3-프로판트리티올 및 2,3-디(메르카프토메틸)-1,4-부탄디티올 등의 다가 티올류; 및 티오페놀, o-티오크레졸, 티오나프톨 및 1,2-벤젠디티올 등의 방향족 티올도 화합물들을 들 수 있다.

상기 활성 수소 화합물로, 폴리에틸렌옥사이드 및 폴리프로필렌옥사이드 등의 말단에 활성 수소를 갖는 폴리(알킬렌 옥사이드); (메트)아크릴산 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 비닐피리딘, N-치환 말레이미드, 비닐케톤 및 스티렌 유도체의 음이온 중합 또는 다른 중합에 의하여 얻어진 중합체; 락톤, 락탐, 락티드 및 환상 실록산의 개환 중합에 의하여 얻어진 중합체; 폴리((메트)아크릴산 에스테르), 폴리((메트)아크릴로니트릴), 폴리(아크릴아미드), 폴리(비닐피리딘), 폴리(N-치환 말레이미드), 폴리(비닐케톤) 및 폴리(스티렌 유도체) 등의 말단 및/또는 주쇄에 활성 수소를 갖는 중합체; 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리락티드 및 폴리실록산; 및 이들의 공중합체도 사용할 수 있다.

상기 활성 수소 화합물 중에서, 시안화수소, 1가 카복실산 에스테르, 다가 카복실산 에스테르, 물, 1가 알콜, 다가 알콜, 1가 티올, 폴리(알킬렌 옥사이드), 폴리((메트)아크릴산 에스테르), 폴리((메트)아크릴로니트릴), 폴리(아크릴아미드), 폴리(비닐피리딘), 폴리(N-치환 말레이미드), 폴리(비닐케톤) 및 폴리(스티렌 유도체) 등의 말단 및/또는 주쇄에 활성 수소를 갖는 중합체, 및 이들의 공중합체가 바람직하다.

프로톤 이탈제는 단독 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

본 발명에서는 적어도 하나의 극성 단량체를 프로톤 이탈제 및 활성 수소 화합물의 존재하에서 또는 프로톤 이탈제의 존재하에서 음이온 중합한다. 이 방법에서, 개환 중합도 행할 수 있다.

프로톤 이탈제를 사용하는 방법 또는 프로톤을 활성 수소 화합물로부터 이탈시켜 음이온으로 하는 방법으로는, 다음 방법을 사용할 수 있다:

- (1) 알칼리 금속 수산화물 또는 알칼리 금속 탄산염을 사용하는 방법,
- (2) 알칼리 금속, 알칼리 금속 수소화물, 알칼리 금속 아미드 또는 알칼리 금속 알킬을 사용하는 방법,
- (3) 아연 화합물을 사용하는 방법,
- (4) 알루미늄 수산화물을 사용하는 방법, 및
- (5) 포스파제늄 염을 사용하는 방법.

상기 포스파제늄 화합물은 EP0791600, pp 12-13에 기재된 방법, 또는 이와 유사한 방법에 의하여 제조할 수 있다.

극성기 함유 단량체(10)의 W 부분으로부터 음이온 중합에 의하여 Z 부분을 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 적어도 프로톤 이탈제 및 극성 단량체를 효과적으로 접촉할 수 있다면, 배치 방법과, 극성 단량체를 간헐적으로 또는 연속적으로 공급하는 방법 중 임의의 방법을 사용할 수 있다.

상기 중합 반응은 극성 단량체가 용융 상태에 있을 때 행할 수 있으며, 또는 적당한 용매를 사용하여 액체 상태로 행할 수 있다. 상기 액체 상태는 균일 상 또는 현탁 상이라도 좋다. 여기에 사용할 수 있는 용매의 예로는 n-헥산, n-헵탄 및 시클로헥산 등의 지방족 또는 지환족 탄화수소류; 벤젠, 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 클로로벤젠 및 디클로로벤젠 등의 방향족 할라이드류; 디에틸에테르, 디페닐에테르, 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란, 1,4-디옥산, 에틸렌글리콜 디에틸에테르 및 디에틸렌글리콜 디에틸에테르 등의 에테르류; 및 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 설포란 및 N,N'-디메틸이미다졸리딘 등의 비양성자성(aprotic) 용매를 들 수 있다.

프로톤 이탈제의 사용량은 특별히 한정되지 않지만, 통상 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ 몰, 바람직하게는 $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-1}$ 몰이다. 중합 반응 온도는 프로톤 이탈제 및 극성 단량체의 종류 및 양에 따라 다르지만, 통상 $-50 \sim 250^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $-20 \sim 150^\circ\text{C}$ 이다. 중합 압력은 극성 단량체의 종류 및 양과 반응 온도에 따라 다르지만, 통상 3.0MPa(메가파스칼, 이후에도 같은 단위를 적용함)이하, 바람직하게는 0.01~1.5MPa, 더 바람직하게는 0.1~1.0 MPa이다.

중합 반응 시간은 프로톤 이탈제 및 극성 단량체의 종류 및 양과 반응 온도에 따라 다르지만, 통상 50시간 이하, 바람직하게는 0.1~24 시간이다.

다음에는, 공정(ii)를 더 구체적으로 설명한다.

상기 공정(ii)에서, 탄소수 2~20의 α -올레핀과 극성기 함유 단량체(10), 및 필요에 따라서 삼기식(8)으로 표시되는 극성기 함유 단량체를 공중합하여 극성기 함유 올레핀 공중합체를 제조한 후, 삼기 공중합된 관능기 함유 단량체(10)의 W 부분을 음이온 중합, 개환 중합 또는 중축합에 의하여 얻어진 중합체의 말단 관능기와 반응시킨다.

상기 말단 관능기 함유 올레핀 공중합체는 삼기 공정(i)과 동일한 방법으로 제조할 수 있다.

음이온 중합, 개환 중합 또는 중축합에 의하여 얻어진 중합체(중중 "말단 관능기 함유 중합체"라 하는 경우도 있음)의 예는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 아크릴로니트릴 및 아크릴아미드로부터 선택한 2 이상의 단량체의 음이온 중합에 의하여 얻어진 세그먼트, 락톤, 락티드, 실록산, 락탐, 환상 에테르, 옥사졸린, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 개환 중합에 의하여 얻어진 세그먼트, 및 다가 카복실산과 다가 알콜, 또는 다가 카복실산과 폴리아미드 또는 하이드록시카복실산 등의 단량체의 중축합에 의하여 얻어진 중합체를 들 수 있다. 이들 중에서, 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르의 음이온 중합에 의하여 얻어진 세그먼트 및 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드의 개환 중합에 의하여 얻어진 중합체가 바람직하다.

상기 말단 관능기 함유 중합체는 프로톤 이탈제의 존재하에서 또는 프로톤 이탈제와 활성 수소 화합물의 존재하에서, 공정(i)에서 사용한 단량체와 같은 극성 단량체를 음이온 중합, 개환 중합 또는 중축합하여 제조할 수 있다.

다음에, 삼기에서 얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체를 말단 관능기 함유 중합체와 공중합한다.

열가소성 수지 조성물

본 발명에 의한 열가소성 수지 조성물은 극성기 함유 올레핀 공중합체들로부터 선택한 2개 이상의 공중합체로부터 형성할 수 있고, 또는 극성기 함유 올레핀 공중합체와 삼기 극성기 함유 올레핀 공중합체 이외의 열가소성 수지로부터 형성할 수 있다.

열가소성 수지

본 발명에서 바람직하게 사용하는 열가소성 수지는 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌 공중합체(ABS), 폴리메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐아세테이트, 에틸렌/(메트)아크릴산 에스테르 공중합체 및 디엔 고무로부터 선택한 1종의 열가소성 수지이다.

폴리올레핀의 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리-1-부텐, 폴리메틸펜텐 및 폴리메탈부텐 등의 올레핀 단독 중합체; 및 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체, 에틸렌/프로필렌/디엔 3원 중합체, 프로필렌/에틸렌 랜덤 공중합체, 프로필렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체 및 프로필렌/에틸렌/ α -올레핀 3원 중합체 등의 올레핀 공중합체를 들 수 있다. 이들 중에서, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체, 에틸렌/프로필렌/디엔 3원 중합체, 프로필렌/에틸렌 랜덤 공중합체 및 프로필렌/ α -올레핀 랜덤 공중합체가 바람직하다. 상기 폴리올레핀이 탄소수 3 이상의 올레핀으로부터 얻은 폴리올레핀이면, 이 폴리올레핀은 이소탁틱 중합체라도 좋고 또는 신디오택틱 중합체라도 좋다.

상기 폴리올레핀의 제조용 촉매로는, 지글러-나타 촉매, 메탈로센 촉매 및 공지원 촉매 중 어느 것이나 사용할 수 있다.

폴리아미드의 예로는 나이론-6, 나이론-66, 나이론-10, 나이론-12 및 나이론-46 등의 지방족 폴리아미드류; 및 방향족 디카복실산과 지방족 디아민으로부터 제조한 방향족 폴리아미드를 들 수 있다. 이 중에서, 나이론-6가 바람직하다.

상기 폴리에스테르의 예로는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 방향족 폴리에스테르류; 폴리카프로락톤; 및 폴리하이드록시부티레이트를 들 수 있다. 이 중에서, 폴리에틸렌테레프탈레이트가 바람직하다.

상기 폴리아세탈의 예로는 폴리포름알데히드(폴리옥시메탈렌), 폴리아세탈알데히드, 폴리프로피온알데히드 및 폴리부틸알데히드를 들 수 있다. 이 중에서, 폴리포름알데히드가 바람직하다.

상기 폴리스티렌은 스티렌 단독 중합체라도 좋고, 아크릴로니트릴/스티렌 공중합체 등의 스티렌과 아크릴로니트릴, 메틸메타크릴레이트, α -메틸스티렌 등의 공중합체라도 좋다.

상기 ABS로는, 아크릴로니트릴로부터 유도된 구성 단위 20~35몰%, 부타디엔으로부터 유도된 구성 단위 20~30몰% 및 스티렌으로부터 유도된 구성 단위 40~60몰%로 된 ABS가 바람직하다.

상기 폴리메타크릴레이트로는 폴리에틸메타크릴레이트(PMMA)가 바람직하다.

상기 폴리카보네이트의 예로는 바스(4-하이드록시페닐)에탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 및 2,2-비스(4-하이드록시페닐)부탄으로부터 얻어진 것을 들 수 있다. 이들 중에서, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)부탄으로부터 얻어진 것이 바람직하다.

상기 폴리페닐렌옥사이드로는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌옥사이드)가 바람직하다.

상기 폴리비닐클로라이드는 영화비닐의 단독 중합체라도 좋고, 영화비닐과 비닐리덴 클로라이드, 아크릴산 에스테르, 아크릴로니트릴, 프로필렌 등과의 공중합체라도 좋다.

상기 폴리비닐리덴클로라이드로는, 비닐리덴클로라이드(통상 85% 이상 함유량)와 영화비닐, 아크릴로니트릴, (메트)아크릴산 에스테르, 말릴 에스테르, 불포화 에테르, 스티렌 등으로 된 공중합체가 사용된다.

상기 폴리비닐아세테이트는 비닐아세테이트의 단독 중합체라도 좋고, 또는 비닐아세테이트와 에틸렌 또는 영화비닐의 공중합체라도 좋다. 이들 중에서, 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체가 바람직하다.

상기 에틸렌/(메트)아크릴산 에스테르 공중합체로는, 에틸렌/메타아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/에틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/메틸메타크릴레이트 공중합체 또는 에틸렌/에틸메타크릴레이트 공중합체가 바람직하다.

상기 디엔 고무의 예로는 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, SBR(스티렌/부타디엔 고무)로 알려져 있는 엘라스토머성 스티렌/부타디엔 공중합체와 같은 공액 폴리디엔을 들 수 있다. 이 디엔 고무는, 분자내에 적어도 하나의 이중 결합의 일부가 수첨되어 있어도 좋다.

상기한 열가소성 수지는 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

상기 열가소성 수지 중에서, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아미드 또는 폴리스티렌이 바람직하게 사용된다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 리본형 블렌더, 텀블링형 블렌더 또는 헨셀 블렌더를 사용하여, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체와 상기 열가소성 수지를 블렌딩함으로써 제조할 수 있다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 용융 혼련 장치, 예를 들어, 니더(예: 코니더(co-Kneader), 반바리 믹서, 브라벤더, 밀축 압출기 또는 이축 압출기), 수평 교반기(예: 이축 평면 치환 머신 또는 이축 멀티 디스크 장치), 또는 수직 교반기(예: 이중 헬리컬 리본형 교반기)를 사용하여, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체와 상기 열가소성 수지를 용융 혼련하여 제조할 수도 있다.

첨가제

본 발명에 의한 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체 및 상기 열가소성 수지 조성물에, 무기 충전제, 유기 충전제, 핵제, 열안정제, 내후 안정제, 대전 방지제, 착색제, 윤활제, 난연제 및 불루밍 억제제 등의 첨가제를 본 발명이 목적을 손상하지 않는 범위내에서 첨가하여도 좋다.

무기 충전제

무기 충전제의 예로는 실리카, 규조토, 알루미늄, 산화티탄, 산화마그네슘, 경석분, 경석 벌룬, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 영기성 탄산마그네슘, 돌로마이트, 티탄산칼슘, 황산바륨, 아황산칼슘, 탈크, 정토, 마이카, 아스베스토스, 글라스 파이버, 글라스 플레이크, 글라스 비드, 칼슘 실리케이트, 몬트모릴로나이트, 벤토나이트, 흑연, 알루미늄 분말 및 몰리브덴계 설파이드를 들 수 있다.

이들 중에서, 층상 화합물이 바람직하며, 분산매내에서 팽윤성과 벽개성(cleavage)을 갖는 정도 광물이 특히 바람직하다. 이러한 정도 광물은 일반적으로 실리카의 사면체층의 상부에, 알루미늄이나 마그네슘 등을 중심 금속으로 한 팔면체층을 갖는 2층 구조를 갖는 타입과, 실리카의 사면체층이 알루미늄이나 마그네슘 등을 중심 금속으로 한 팔면체층을 양측으로부터 샌드위치하여 되는 3층 구조를 갖는 타입으로 분류된다. 전자의 2층 구조 타입으로는, 카오리나이트족, 안티고라이트족을 들 수 있고, 후자의 3층 구조의 예로는 층간 양이온의 수에 따라 스메티트족, 버미규라이트족 또는 마이카족을 들 수 있다.

상기 정도 광물의 구체적인 예로는 카오리나이트, 딕카이트, 나크라이트, 할로이사이트, 안티고라이트, 크리스탈라이트, 피로필라이트, 몬트모릴로나이트, 베이델라이트, 논트로나이트, 사포나이트, 사우코나이트, 스테벤사이트, 핵토라이트, 테트라실리식 마이카, 소듐 타에니오라이트, 무스코바이트, 마르가라이트, 탈크, 버미규라이트, 프로고파이트, 크산토파라이트 및 크로라이트를 들 수 있다.

또한, 정도 광물은 유기물로 처리한 것(이하, "유기-변형 정도 광물"이라 하는 경우도 있음)도 무기 층상 화합물로서 사용할 수 있다. (유기물로 처리한 정도 광물에 대해서는 Asakura Shoten의 "점토 사전" 참조)

상기 정도 광물 중에서도, 팽윤성 또는 벽개성의 관점에서, 스멕타이트족과 마이카족이 바람직하며, 스멕타이트족이 더 바람직하다. 스멕타이트족 정도 광물의 예로는 몬트모릴로나이트, 베이델라이트, 논트로나이트, 사포나이트, 사우코나이트, 스테벤사이트 및 핵토라이트를 들 수 있다.

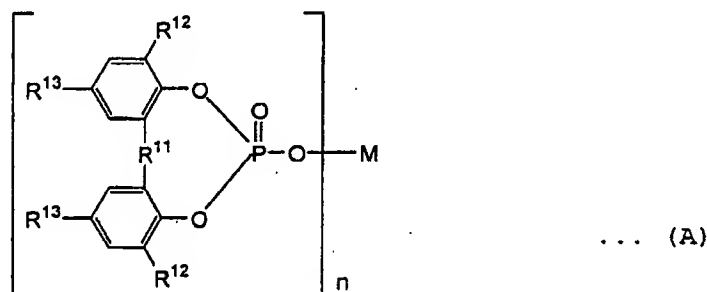
상기 무기 층상 화합물을 팽윤하고 벽개하는 분산매의 예로는, 예를 들어 천연의 팽윤성 정도 광물의 경우, 물; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 에틸렌글리콜 및 디에틸렌글리콜 등의 알콜류; 디메틸포름아미드류; 디메틸설폭사이드 및 아세톤을 들 수 있다. 이 중에서 물과, 메탄올과 같은 알콜이 바람직하다.

또한, 유기 변형 정도 광물의 경우, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌 등의 상기한 방향족 탄화수소류; 에틸에테르 및 테트라하이드로퓨란 등의 에테르류; 아세톤, 메틸에틸케톤 및 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류; n-펜탄, n-헥산 및 n-옥탄 등의 지방족 탄화수소류; 클로로벤젠, 사염화탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄 및 퍼클로로에틸렌 등의 할로겐화 탄화수소류; 에틸아세테이트; 메틸메타크릴레이트(MMA); 디옥틸프탈레이트(DOP); 디메틸포름아미드류; 디메틸설폭사이드; 메틸셀로솔브 및 실리콘유를 들 수 있다.

핵제(nucleating agent)

핵제로는 이제까지 공지되어 있는 다양한 핵제가 특별히 제한없이 사용된다. 핵제의 예로는 다음의 방향족 인산 에스테르염, 벤질리덴솔비들, 방향족 카복실산 및 로진 핵제를 들 수 있다.

방향족 인산 에스테르염의 예는 하기식(A)으로 나타내는 화합물이다.



식 중, R¹¹ 은 산소 원자, 황 원자 또는 탄소수 1~10의 탄화수소기이며; R¹² 와 R¹³ 은 각각 수소 또는 탄소수 1~10의 탄화수소기이고, 각각은 같거나 달라도 좋고, R¹² 끼리, R¹³ 끼리 또는 R¹² 와 R¹³ 은 서로 결합하여 환을 형성해도 좋고; M은 원자가 1~3의 금속 원자이고; n은 1~3의 정수이다.

상기식(A)으로 나타내는 화합물의 구체적인 예로는

소듐-2,2'-메틸렌-비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트,

소듐-2,2'-에틸리덴-비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트,

리튬-2,2'-메틸렌-비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트,

리튬-2,2'-에틸리덴-비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트,

소듐-2,2'-에틸리덴-비스(4-i-프로필-6-t-부틸페닐)포스페이트,

리튬-2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-t-부틸페닐)포스페이트,

리튬-2,2'-메틸렌-비스(4-에틸-6-t-부틸페닐)포스페이트,

칼슘-비스[2,2'-티오비스(4-메틸-6-t-부틸페닐)포스페이트],

칼슘-비스[2,2'-티오비스(4-에틸-6-t-부틸페닐)포스페이트],

칼슘-비스[2,2'-티오비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트],

마그네슘-비스[2,2'-티오비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트],

마그네슘-비스[2,2'-티오비스(4-t-옥틸페닐)포스페이트],

소듐-2,2'-부틸리덴-비스(4,6-디-메틸페닐)포스페이트,

소듐-2,2'-부틸리덴-비스(4,6-디-부틸페닐)포스페이트,

소듐-2,2'-t-옥틸메틸렌-비스(4,6-디-메틸페닐)포스페이트,

소듐-2,2'-t-옥틸메틸렌-비스(4,6-디-부틸페닐)포스페이트,

칼슘-비스[2,2'-메틸렌-비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트],

마그네슘-비스[2,2'-메틸렌-비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트],

바륨-비스[2,2'-메틸렌-비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트],

소듐-2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-t-부틸페닐)포스페이트,

소듐-2,2'-메틸렌-비스(4-에틸-6-t-부틸페닐)포스페이트,

소듐-(4,4'-디메틸-5,6'-디-t-부틸-2,2'-비페닐)포스페이트,

칼슘-비스-[(4,4'-디메틸-6,6'-디-t-부틸-2,2'-비페닐)포스페이트],

소듐-2,2'-에틸리덴-비스(4-m-부틸-6-t-부틸페닐)포스페이트,

소듐-2,2'-메틸렌-비스(4,6-디-메틸페닐)포스페이트,

소듐-2,2'-메틸렌-비스(4,6-디-에틸페닐)포스페이트,

포타슘-2,2'-에틸리덴-비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트,

칼슘-비스[2,2'-에틸리덴-비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트],

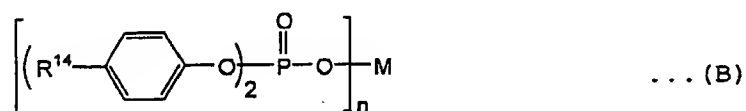
마그네슘-비스[2,2'-에틸리덴-비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트],

바륨-비스[2,2'-에틸리덴-비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트],

알루미늄-트리스[2,2'-메틸렌-비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트] 및

알루미늄-트리스[2,2'-에틸리덴-비스(4,6-디-t-부틸페닐)포스페이트]와, 이들의 2 종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

방향족 인산 에스테르염의 예로는 하기식(B)으로 표시되는 화합물이다.



식 중, R^{14} 는 수소 또는 탄소수 1~10의 탄화수소가이며; M은 원자가 1~3의 금속 원자이고; n은 1~3의 정수이다.

상기식(B)으로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는

소듐-비스(4-t-부틸페닐)포스페이트,

소듐-비스(4-메틸페닐)포스페이트,

소듐-비스(4-에틸페닐)포스페이트,

소듐-비스(4-i-프로필페닐)포스페이트,

소듐-비스(4-t-옥틸페닐)포스페이트,

포타슘-비스(4-t-부틸페닐)포스페이트,

칼슘-비스(4-t-부틸페닐)포스페이트,

마그네슘-비스(4-*t*-부틸페닐)포스페이트,

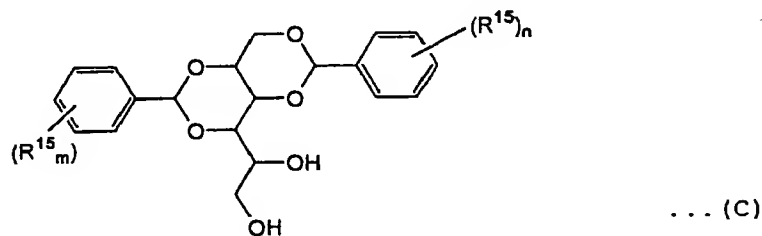
리튬-비스(4-*t*-부틸페닐)포스페이트,

알루미늄-비스(4-*t*-부틸페닐)포스페이트, 및

이들의 2 종 이상 혼합물을 들 수 있다.

이중에서 소듐-비스(4-*t*-부틸페닐)포스페이트가 특히 바람직하다.

벤질리덴솔비톨의 예는 하기식(C)으로 표시되는 화합물이다.

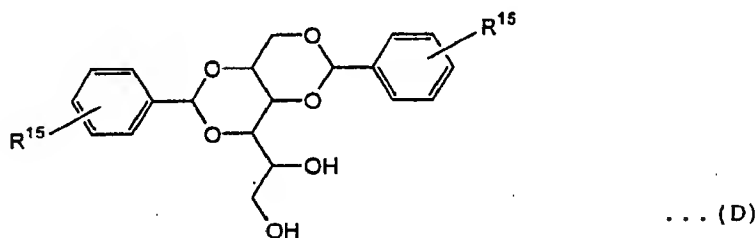


식 중, 각각의 R^{15} 는 같거나 달라도 좋고, 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 탄화수소기를 나타내며, m 과 n 은 각각 0~5의 정수이다.

상기식(C)으로 나타내는 화합물의 예로는

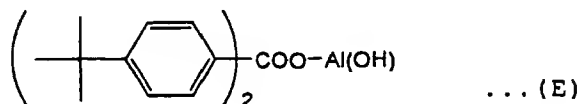
1,3,2,4-디벤질리덴솔비톨, 1,3-벤질리덴-2,4-*p*-에틸벤질리덴솔비톨, 1,3-벤질리덴-2,4-*p*-에틸벤질리덴솔리톨, 1,3-*p*-메틸벤질리덴-2,4-벤질리덴솔비톨, 1,3-*p*-에틸벤질리덴-2,4-벤질리덴솔비톨, 1,3-*p*-메틸벤질리덴-2,4-*p*-에틸벤질리덴솔비톨, 1,3-*p*-에틸벤질리덴-2,4-*p*-메틸벤질리덴솔비톨, 1,3,2,4-디(*p*-메틸벤질리덴)솔비톨, 1,3,2,4-디(*p*-에틸벤질리덴)솔비톨, 1,3,2,4-디(*p*-*n*-프로필벤질리덴)솔비톨, 1,3,2,4-디(*p*-*i*-프로필벤질리덴)솔비톨, 1,3,2,4-디(*p*-*n*-부틸벤질리덴)솔비톨, 1,3,2,4-디(*p*-*t*-부틸벤질리덴)솔비톨, 1,3,2,4-디(2',4'-디메틸벤질리덴)솔비톨, 1,3,2,4-디(*p*-메톡시벤질리덴)솔비톨, 1,3,2,4-디(*p*-에톡시벤질리덴)솔비톨, 1,3-벤질리덴-2-4-벤질리덴솔비톨, 1,3-*p*-클로로벤질리덴-2-4-벤질리덴솔비톨, 1,3-*p*-클로로벤질리덴-2-4-*p*-에틸벤질리덴솔비톨, 1,3-*p*-메틸벤질리덴-2-4-*p*-클로로벤질리덴솔비톨, 1,3-*p*-에틸벤질리덴-2-4-*p*-클로로벤질리덴솔비톨, 1,3,2,4-디(*p*-클로로벤질리덴)솔비톨, 및 이들 화합물의 2 종 이상의 혼합물을 들 수 있다. 이들 중에서, 1,3,2,4-디벤질리덴솔비톨, 1,3,2,4-디(*p*-메틸벤질리덴)솔비톨, 1,3,2,4-디(*p*-에틸벤질리덴)솔비톨, 1,3-*p*-클로로벤질리덴-2-4-*p*-메틸벤질리덴솔리톨, 1,3,2,4-디(*p*-클로로벤질리덴)솔비톨, 및 이들 화합물의 2종 이상 혼합물이 바람직하다.

상기 벤질리덴솔리톨 중에서, 하기식(D)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.



상기 식에서, 각 R^{15} 는 같거나 달라도 좋고, 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.

상기 방향족 카복실산의 예는 하기식(E)으로 나타내는 알루미늄하이드록시-디-*p*-*t*-부틸벤조에이트이다.



상기 로진형 핵제는 예를 들어, 로진산의 금속염이며, 이 로진산의 금속염은 로진산과 금속 화합물의 반응 생성물이다. 상기 로진산의 예로는 검 로진, 톨유 수지 및 우드 로진과 같은 천연 로진; 불균화 로진, 수소화 로진, 탈수소화 로진, 중합 로진 및 α, β -에틸렌성 불포화 카복실산 변성 로진 등의 각종 변성 로진; 상기 천연 로진의 정제물; 및 상기 변성 로진의 정제물을 들 수 있다. 상기 α, β -에틸렌성 불포화 카복실산 변성 로진을 제조하는데 사용하는 불포화 카복실산의 예로는 알레인산, 무수 말레인산, 푸마르산, 이타콘산, 무수 이타콘산, 시트라콘산, 아크릴산 및 메타크릴산을 들 수 있다. 상기한 로진 중에서, 천연 로진, 변성 로진, 천연 로진의 정제물 및 변성 로진의 정제물로 구성된 군으로부터 선택한 적어도 하나의 로진산이 바람직하다. 상기 로진산은 피마린산, 산다라크피마린산, 파라스트린산, 이소피마린산, 아비에틴산, 데하이드로아비에틴산, 네오아비에틴산, 디하이드로피마린산, 디하이드로아비에틴산 및 테트라하이드로아비에틴산으로부터 선택한 복수의 수지산을 포함한다.

상기 로진산과 반응하여 금속염을 형성하는 금속 화합물은 예를 들어, 나트륨, 칼륨 및 마그네슘과 같은 금속 원소를 가지면서, 또한 로진산과 함께 염을 형성하는 화합물이다. 상기 금속염의 예로는 상기 금속의 염화물 질산염, 초산염, 황산염, 탄산염, 산화물 및 수산화물을 들 수 있다.

상기 핵제의 다른 예로는 고용점 중합체, 방향족 카복실산 또는 지방족 카복실산의 금속염, 및 무기 화합물을 들 수 있다.

상기 고용점 중합체의 예로는 폴리비닐시클로헥산 및 폴리비닐시클로헥탄 등의 폴리비닐시클로알칸류; 폴리-3-메틸-1-펜텐, 폴리-3-메틸-1-부텐, 및 폴리알케닐실란을 들 수 있다.

방향족 카복실산 또는 지방족 카복실산의 금속염의 예로는 알루미늄 벤조에이트, 알루미늄 p-t-부틸벤조에이트, 소듐 아디페이트, 소듐 티오펜 카복실레이트 및 소듐 피롤카복실레이트를 들 수 있다.

성형법

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체 및 열가소성 수지 조성물의 성형체는 캘리더링 압출 성형, 사출 성형, 블로우 성형, 압축 성형 및 스탬핑 성형 등의 각종 성형법으로 제조할 수 있다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체 및 열가소성 수지 조성물은 압출 성형에 의하여 시트 또는 필름(미연신)으로 성형할 수 있다.

연신 필름은 압출 시트 또는 압출 필름(미연신)을 턴더번(중형 연신, 횡중 연신), 동시이축연신 또는 일축연신에 의해 연신하여 얻을 수 있다. 본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 상기 열가소성 수지 조성물로부터, 인플레이션 필름을 제조할 수도 있다.

필라멘트는 예를 들어, 용융한 조성물을 방사기를 통하여 압출함으로써 제조할 수 있다. 또한 밀트 블론법으로도 제조하여도 좋다.

사출 성형체는 공지의 조건하에서 종래 공지의 사출 성형 장치를 사용하여, 조성물을 각종의 형상으로 사출 성형하여 제조할 수 있다. 본 발명에 관한 극성기 함유 올레핀 공중합체, 열가소성 수지 조성물로부터는 거의 대전하지 않으며, 강성, 내열성, 내충격성, 표면 광택, 내약품성, 내마모성 등이 우수하여, 자동차 내장용 트렁크재, 자동차 외장재, 가전 제품의 하우징, 용기 등 폭 넓게 사용할 수 있다.

블로우 성형체는 공지의 조건하에서 종래 공지의 블로우 성형 장치를 사용하여 제조할 수 있다.

또 사출 블로우 성형법에서는, 본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물을 수지 온도 100~300℃에서 파리슨 금형에 사출하여 파리슨을 성형하고, 이어서 파리슨을 소망 형상의 금형중에 유지한 후 공기를 불어 넣어 금형에 피트(fit)함으로써 블로우 성형체를 제조할 수 있다.

압축 성형체는 예를 들어 몰드 스탬핑 성형체이다.

용도

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체 및 열가소성 수지 조성물은 각종의 용도에 사용할 수 있으며, 예를 들어 다음의 용도에 사용할 수 있다.

(1) 필름과 시트

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물로 되는 필름 및 시트는 유연성, 투명성, 정착성, 방당성, 내열성, 분리성이 우수하다.

(2) 적층체

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물로 되는 층을 적어도 1층 포함하는 적층체로는 농업용 필름, 랩(wrap) 용 필름, 수축 필름, 보호 필름, 열장성분 분리막 또는 물 선택적 투과 기화막 등의 분리막, 이온 교환막, 배터리 세퍼레이터 또는 광학 분할막 등의 선택적 분리막을 들 수 있다.

(3) 본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물은 마이크로캡슐, PTP 포장, 케미컬 벌브(bulb) 및 약품 운반 시스템에 사용할 수 있다.

(4) 개질제

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물을 고무용 개질제로서 사용하면, 내후성, 내열성, 접착성, 내유성 등의 개질 효과가 있다.

고무로는, 천연 고무(NR), 이소프렌 고무(IR), 부타디엔 고무(BR), 스티렌/부타디엔 고무(SBR), 클로로프렌 고무(CR), 아크릴로니트릴/부타디엔 고무(NBR), 부틸 고무(IIR), 에틸렌/프로필렌 고무(EPM, EPDM), 클로로설폰화 폴리에틸렌(CSM), 아크릴 고무(ACM, ANM, 등), 에피클로로하이드린 고무(CO, ECO, 등), 실리콘 고무(Q) 및 불소 고무(FKM, 등) 등의 가교 고무; 및 스티렌계, 올레핀계, 우레탄계, 에스테르계, 아미드계 및 영화비닐계 등의 열가소성 고무를 들 수 있다.

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체 및 열가소성 수지 조성물은 윤활유용 개질제, 예를 들어, 가솔린 엔진유, 디젤 엔진유, 선박 엔진유, 금속 가공유, 모터유, 머신유, 스프린들유 및 절연유에 사용할 수 있다. 이들은 정도 조절제 또는 이들 윤활유의 빙점 강화제로 사용할 수도 있다.

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물을 왁스용 개질제로서 사용하면, 점착성, 유동성 및 경도가 향상된다. 왁스의 예로는 몬탄 왁스, 피트 왁스, 오조케라이트/세레신 왁스 및 석유 왁스와 같은 광물성 왁스; 폴리에틸렌, 피쉬-트로프쉬(Fisher-tropsch) 왁스, 화학적으로 변성된 탄화수소 왁스 및 치환 아미드 왁스 등의 합성 왁스; 및 동물 왁스 등을 들 수 있다.

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물을 세멘트용 개질제로 사용하면, 성형성 및 경도가 향상된다.

세멘트의 예로는 석회, 석고 및 마그네시아 세멘트 등의 기경성(air setting) 세멘트; 로만 세멘트, 천연 세멘트, 포트랜드 세멘트, 알루미나 세멘트 및 고헬산염 슬래그 세멘트 등의 수경성(water setting) 세멘트; 내산성 세멘트, 내화 세멘트, 수유리 세멘트 및 치과용 세멘트 등의 특수 세멘트를 들 수 있다.

(5) 정도 조절제, 성형성 개량제

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체 및 열가소성 수지 조성물은 오목판 인쇄 잉크, 평판 인쇄 잉크, 플렉소 그래픽 잉크, 그라비아 잉크, 유성 도료, 셀룰로오스 유도체 도료, 합성 수지 도료, 수성 소부(baking) 도료, 분말 수성 도료 및 일본 락커 등의 잉크 및 도료용 정도 조절 및 성형성 개량제로 사용할 수 있다.

(6) 건재, 토목용 재료

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체 및 열가소성 수지 조성물은 마루, 마루 타일, 마루 시트, 방음 시트, 단열 패널, 방진재, 화장 시트, 베이스보드(baseboard), 아스팔트 개질제, 가스킷, 실링재, 루핑 시트 및 컷-오프 시트 등의 건재/토목용 수지 및 건재/토목용 성형제 등에 사용할 수 있다.

(7) 자동차 내장재 또는 외장재, 가솔린 탱크

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물로 된 자동차 내장재 또는 외장재 및 가솔린 탱크는 강성, 내충격성, 내유성, 내열성이 우수하다.

(8) 전기 또는 전자 부품

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체 및 열가소성 수지 조성물은 전기 또는 전자 부품용에 사용할 수 있다. 이 전기 전자 부품의 예로는 전기 절연 재료, 전자부품처리용 기기, 자기기록매체, 자기기록매체의 바인더, 전기회로의 봉지재, 가전용 소재, 전자렌지용 용기 등의 용기용 기재, 전자렌지용 필름, 고분자 전해질 기재, 도전성 알로이 기재를 들 수 있다.

전기 전자 부품의 다른 예로는 콘넥터, 소켓, 저항기, 릴레이 케이스 스위치 코일 보빈, 콘덴서, 가변 콘덴서 케이스, 광 픽업, 광콘넥터, 발진자, 각종 단자판, 트랜스포머, 플러그, 프린트 배선기판, 튜너, 스피커, 마이크로폰, 헤드폰, 소형 모터, 자기헤드 베이스, 파워 모듈, 하우징, 반도체, 액정 디스플레이 부품, FDD 캐리지, FDD 샤프트, HDD 부품, 모터 블러쉬 호우더, 파라볼러 안테나 및 컴퓨터 관련 부품 등의 전기 전자 부품; VT-R 부품, 텔레비 부품, 다라미, 헤어 드라이어, 밥솥 부품, 전자 오븐 부품, 음향 부품, 오디오 레이저 디스크 및 콤팩트 디스크 등의 음성기기 부품, 조명 부품, 냉장고 부품, 에어컨 부품, 타이프라이터 부품 및 워드 프로세서 부품 등의 가정, 사무 전기 제품 부품, 오피스 컴퓨터 관련 부품, 전화기 관련 부품, 팩시밀리 관련 부품, 복사기 관련 부품, 전자 설비재, 스피커재, 및 스피커용 진동 소자 등에 사용할 수 있다.

(9) 수성 에멀전

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물을 함유하는 수성 에멀전은 히트 실링성이 우수한 폴리올레핀의 점착제로서 사용할 수 있다.

(10) 도료 기재

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물을 함유하는 용매 분산매는 용매에 대한 분산 안정성이 우수하고, 금속 또는 극성 수지와 폴리올리핀을 점착할 때 양호한 점착성을 나타낸다.

(11) 의료 또는 위생용 재료

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체 및 열가소성 수지 조성물은 부직포, 부직포 적층체, 엘렉트레트(electret), 의료용 튜브, 의료용 용기, 수액 백, 프리필 주사기 및 주사기 등의 의료 용품, 의료용 재료, 인공 장기, 인공 근육, 여과막, 식품 위생, 건강 용품, 레토르트 백, 및 신선도 유지 필름 등에 사용할 수 있다.

(12) 잡화류

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체 및 열가소성 수지 조성물은 데스크 매트, 커팅 매트, 자, 펜 홀더, 펜 그립, 펜 캡, 가위 그립, 커터 그립, 마그네트 시트, 펜 케이스, 페이퍼 호우더, 바인더, 라벨 실, ≪이프 및 화이드 보드와 같은 문방구; 의류, 커튼, 시트, 카펫, 현관 매트, 배스 매트, 부켓, 호스, 백, 플랜터, 에어컨 필터, 배기팬 필터, 식기, 트레이, 컵, 도시락 박스, 커피 제조 편발, 안경 프레임, 용기, 저장 케이스, 행어, 로우프 및 세탁 넷트 등의 생활 일용 잡화류; 슈즈, 고글, 스키판, 라켓, 볼, 텐트, 수중 안경, 물갈퀴, 낚시대, 쿨러 박스, 레저 시트 및 스포츠 용 넷트 등의 스포츠 용품; 블록 및 카드 등의 완구; 등유통, 드럼, 세제 병 및 샴푸 병 등의 용기; 간판, 파이프 및 플라스틱 체인 등의 표시류 등에 사용할 수 있다.

(13) 충전제 개질제

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체 및 열가소성 수지 조성물은 충전제 분산성 개량제 또는 분산성이 개량된 충전제를 제조하기 위한 첨가제 등의 용도로 적합하게 사용할 수 있다.

(14) 상용화제

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물은 상용화제로서 사용할 수 있다. 본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체를 사용하면, 폴리올레핀과, 극성기를 함유하는 열가소성 수지를 임의의 비율로 혼합할 수 있다. 본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체는 폴리올레핀의 주쇄와 극성기를 갖는 측쇄를 갖고 있기 때문에 원래 비상용이던 성분을 혼합시킬 수 있어, 극성기 함유 올레핀 공중합체를 사용하지 않는 경우에 비하여 파단점 신율을 현저하게 향상시킬 수 있다.

다음에는, 본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체 및 열가소성 수지 조성물의 용도를 보다 구체적으로 설명한다.

접착성 수지

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물을 접착성 수지로서 사용하는 경우, 상기식(3)에서 X는 산우수물기, 에폭시기, 아미노기 또는 하이드록시기에 바람직하며, 상기식(6)에서 Y는 에폭시기, 아미노기 또는 하이드록시기에 바람직하다.

상기식(3)에서 X가 하이드록시기이고 R³이 탄소수 9이하의 직쇄 또는 분기 지방족 탄화수소기이면, 유동성과 접착성 간의 밸런스가 우수한 접착성 수지를 얻을 수 있다.

상기식(3)에서 X가 하이드록시기이고 R³이 탄소수 11 이상이 직쇄 또는 분기 지방족 탄화수소기이면, 접착성이 특히 우수한 접착성 수지를 얻을 수 있다.

본 발명의 접착성 수지는 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물로 되어 있으므로, 철 및 알루미늄 등의 금속과 우수한 접착성을 나타내며, 또한 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌(ABS), 폴리메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐알콜, 전부 또는 일부가 비누화된 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체, 및 에틸렌/(에트)아크릴산 에스테르 공중합체 등의 극성기 함유 중합체와 우수한 접착성을 나타낸다. 또한, 주쇄가 폴리올레핀 구조이기 때문에, 본 발명의 접착성 수지는 폴리올레핀류와 우수한 접착성을 가져서, 극성 재료 또는 극성 재료와 폴리올레핀 사이의 접착성 수지로서 사용할 수 있다.

상용화제

본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물을 상용화제로 사용하면, 폴리올레핀과 극성기를 함유하는 열가소성 수지는 임의의 비로 혼합할 수 있다. 본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물은 폴리올레핀의 주쇄와 극성기를 갖는 측쇄를 가지므로, 원래 상용할 수 없는 성분들을 서로 상용하게 할 수 있다. 그러므로, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물을 사용하지 않는 경우에 비하여, 파단점의 신율이 현저하게 개량된다.

상용화제로 사용하는 경우에는, 상기식(3)에서의 X는 산우수물기, 에폭시기, 아미노기, 카복실산기, 카복실산 에스테르기 또는 하이드록시기에 바람직하며, 특히 바람직한 것은 산우수물기, 에폭시기, 아미노기 또는 카복실산 에스테르기이며, 상기식(6)에서 Y는 에폭시기, 아미노기 또는 하이드록시기에 바람직하다.

상기식(3)에서 X가 하이드록시기이고 R³이 탄소수 9이하, 바람직하게는 8 이하, 더 바람직하게는 7 이하의 탄화수소기이면, 이 상용화제는 유동성과 상용성 간의 우수한 밸런스를 나타낸다.

상기식(3)에서 X가 하이드록시기이고 R³이 탄소수 11 이상, 바람직하게는 12 이상, 더 바람직하게는 13 이상의 탄화수소기이면, 상용성의 개량 효과가 특히 크게 된다.

수지 변성제

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물을 수지 변성제로 사용하면, 친수성, 대전 방지성, 코팅성, 인쇄성 등의 개량 효과를 얻을 수 있다.

친수성 개량제 또는 대전 방지성 개량제로서 사용하는 경우에는, 상기식(3)에서 X가 하이드록시기, 카복실산기, 아미드기, 아미노기, 산우수물기 또는 카복실산 에스테르기인 것이 바람직하다.

코팅성 개량제 또는 인쇄성 개량제로서 사용하는 경우에는, 상기식(3)에서 X는 하이드록시기, 카복실산기, 아미드기, 아미노기, 에폭시기 또는 산우수물기에 바람직하며, 상기식(6)에서 Y는 에폭시기, 아미노기 또는 하이드록시기에 바람직하다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물을 코팅성 개량제 또는 인쇄성 개량제로 사용하는 경우에서, 상기식(3)에서 X가 하이드록시기이고 R³이 탄소수 9이하, 바람직하게는 8 이하, 더 바람직하게는 7 이하의 지방족 탄화수소기이면, 유동성과 코팅성 또는 인쇄성 간의 밸런스가 우수하다. 상기식(3)에서 X가 하이드록시기이고 R³이 탄소수 11 이상, 바람직하게는 12 이상, 더 바람직하게는 13 이상의 지방족 탄화수소기이면, 코팅성과 인쇄성의 개량 효과가 더 크게 된다.

충전제 분산체

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물은 충전제의 분산성을 개량하기 위한 충전제 분산체 또는 분산성이 개량된 충전제를 제조하기 위한 첨가제로서 사용할 수 있다.

예를 들어, 충전제 분산체는 열가소성 수지를 충전제와 혼합할 때 사용된다. 상기 열가소성 수지의 예는 상술한 열가소성 수지를 들 수 있으며, 폴리올레핀류가 바람직하다.

본 발명에 사용되는 충전제의 예로는 모든 방향족 폴리아미드 섬유, 지방족 폴리아미드 섬유, 폴리에스테르 섬유 및 셀룰로오스 섬유 등의 섬유류; 액상 폴리에스테르 또는 폴리아미드의 미세 분산체 등의 유기 충전제, 및 상술한 무기 충전제를 들 수 있다.

충전제 사용량은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 열가소성 수지 100 중량부에 대하여 0.01~100 중량부, 바람직하게는 0.1~20 중량부이다.

본 발명의 충전제 분산체는 충전제와 고친화성이어서 충전제의 분산성을 개량할 수 있다. 상기 충전제 분산성 개량제를 사용하면, 충전제를 함유하는 열가소성 수지 조성물은 강성, 경도, 내열성, 내충격성 및 신율 등의 기계적 강도가 개량될 수 있다.

상기 충전제 분산체는 충전제를 사용하는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지에 사용할 수 있으며, 폴리올레핀에 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 충전제 분산체를 함유하는 극성기 함유 올레핀 공중합체 및 열가소성 수지 조성물은 공지의 방법, 예를 들어 상기한 방법으로 성형할 수 있다.

상기 방법에 의하여 얻은 성형체는 가정 용품에서 산업 용품에 이르는 넓은 용도에 사용할 수 있다. 상기 방법에 의하여 얻어지는 성형체의 예로는 전기 부품, 전자 부품, 자동차 부품, 기계 에카니즘 부품, 식품 용기, 필름, 시트 및 섬유를 들 수 있다. 더 구체적으로는, 프린터, 퍼스널 컴퓨터, 워드 프로세서, 키보드, PDA(휴대용 데이터 단자), 전화기, 팩시밀, 복사기, EOR(전자 금전 등록기), 전자 계산기, 전자 노트북, 전자 사진, 카드, 홀더 및 문방구 등의 사무용 OA 부품; 세탁기, 냉장고, 청소기, 전기 오븐, 조명 기구, 게임기, 다리미 및 족보온기 등의 전자 부품; TV, VTR, 비디오 카메라, 라디오 카세트 녹음기, 테이프 녹음기, 미니 디스크, CD 플레이어, 스피커 및 액정 표시기 등의 AV 장치류; 콘택터, 릴레이, 콘덴서, 스위치, 프린트 보ورد, 코일 보빈, 반도체 실링재, 전선, 케이블, 트랜스포머, 드플렉팅 요크, 캐비넷 패널 및 계시기 등의 전기 또는 전자 부품을 들 수 있다.

다른 예로는 시트(내장, 커버), 벨트, 루프 발포 라이닝, 컨버터블 톱, 양 레스트, 도어 트렁, 리어 패키지 트레이, 카페트, 매트, 선 바이저, 휠 커버, 매트리스 커버, 에어 백, 절연재, 행거, 핸드 스트랩, 와이어 코팅재, 전기 절연재, 코팅, 도료, 상면재(facing material), 마루재, 코너 벽, 간막이 판, 축벽, 카페트, 벽지, 벽 트렁재, 외장 트렁재, 내장 트렁재, 루팡재, 방음재, 단열재 및 창문재 등의 자동차, 선박 또는 항공기 재료 및 건축재; 의류, 커튼, 시팅(sheeting), 합판, 합성 섬유판, 깔개, 현관 매트, 시트, 뷰렛, 호스, 용기, 안경, 백, 케이스, 고글, 스키판, 라켓, 텐트 및 용항 기구 등의 일용 또는 스포츠 용품을 들 수 있다.

또한 샴프병 및 세제병, 식용유 및 장유(soy source) 등의 조미료 보틀, 미네랄 워터 및 주스 등의 음료수 병, 도시락 박스 및 요리 그릇 등의 내열성 식품 용기, 접시 및 전가력 등의 식탁용 기구, 기타 식품 용기, 포장 필름, 및 포장 백을 들 수도 있다.

문산체

본 발명의 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물은 물에 분산시켜 수성 수지 분산체로 사용할 수 있으며, 또는 용매에 분산시켜 용매 분산체로 사용할 수 있다.

수성 수지 분산체

본 발명의 수성 수지 분산체는 물과, 이 물에 분산되어 있는 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물로 되어 있다.

본 발명의 수성 수지 분산체는 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위내에서, 필요에 따라 변성 폴리올레핀 및/또는 계면 활성제를 함유해도 좋다.

상기 변성 폴리올레핀은 탄소수 2~20의 α -올레핀의 중합체를 에틸렌성 불포화 카복실산 화합물로 그래프트 변성하여 얻은 폴리올레핀이다.

상기 변성 폴리올레핀의 원료인 폴리올레핀(원료 폴리올레핀)의 정도 평균 분자량은 통상 1,000~50,000, 바람직하게는 2,000~30,000, 더 바람직하게는 5,000~10,000이다. 우수한 에멀전 특성을 얻기 위해서는 180℃에서 측정된 이것의 용융 점도는 통상 10~5,000cps, 바람직하게는 20~2,000cps, 더 바람직하게는 30~1,000cps이다.

원료 폴리올레핀은 공지된 다양한 방법을 사용하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 공지의 에탈로센 촉매 등의 천이 금속 촉매를 사용하여 α -올레핀을 소양하는 분자량이 되도록 중합하는 방법과, 천이 금속 촉매를 사용하여 제조한 고분자량의 폴리올레핀을 가열하여 분해시키는 방법을 사용할 수 있다.

원료 폴리올레핀의 그래프트 변성에 사용하는 에틸렌성 불포화 카복실산 화합물의 예는 분자내 에틸렌성 불포화 결합을 가지면서 카복실산 또는 카복실산 무수물, 및 이들의 유도체를 함유하는 화합물을 들 수 있다.

구체적으로는, 아크릴산, 메타크릴산, α -메틸아크릴산, 말레인산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 테트라하이드로프탈산, 메틸테트라하이드로프탈산, 엔도시스-비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카복실산(나딕산TM) 및 에틸-엔도시스-비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카복실산(메틸나딕산TM) 등의 에틸렌성 불포화 카복실산; 상기 산들의 산 할로겐화물, 아미드, 이미드, 산 무수물 및 에스테르 등의 에틸렌성 불포화 카복실산 유도체를 들 수 있다. 상기 에틸렌성 불포화 카복실산 유도체의 예로는 말레닐 클로라이드, 말레이미드, 무수 말레인산, 무수 시트라콘산, 모노에틸 말레이트 및 디메틸 알레이트를 들 수 있다.

이들 중에서, 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레인산, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트 및 에틸메타크릴레이트가 바람직하다.

상기 에틸렌성 불포화 카복실산 화합물은 단독으로 또는 2 종이상 조합하여 사용할 수 있으며, 또는 본 발명의 효과에 악영향을 미치지 않는 범위내에서 다른 단량체와 조합하여 사용해도 좋다.

상기 에틸렌성 불포화 카복실산과 조합하여 사용할 수 있는 단량체의 예로는 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 아크릴아민, 아미노에틸메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미드 및 아미노스티렌 등의 아미노기 함유 에틸렌성 불포화 화합물; 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 에타크릴레이트 및 말릴 알콜 등의 하이드록시기 함유 에틸렌성 불포화 화합물; 및 스티렌, α -메틸스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, m-에틸스티렌, p-에틸스티렌, o-이소프로필 스티렌, m-이소프로필 스티렌 및 p-이소프로필 스티렌 등의 스티렌계 탄화수소 화합물을 들 수 있다. 모든 그래프트 단량체 성분내에 함유되어 있는 에틸렌성 불포화 카복실산 화합물의 비율은 50이상이 바람직하다.

상기 변성 폴리올레핀은 공지의 방법, 예를 들어 특허소 52-22988에 기재된

금지 방법에 따라 제조할 수 있다. 구체적으로, 원료 폴리올레핀을 용점 이상의 온도로 가열하여 용융시키고, 여기에 에틸렌성 불포화 카복실산 화합물과 과산화물을 교반하면서 동시에 첨가하거나 또는 교반하면서 연속적으로 첨가하여 그래프트 공중합 반응을 행한다.

상기 변성 폴리올레핀의 점도 평균 분자량은 통상 1,000~50,000, 바람직하게는 2,000~30,000, 더 바람직하게는 5,000~10,000이다.

상기 변성 폴리올레핀에 함유되어 있는 에틸렌성 불포화 카복실산 화합물의 양은 변성 폴리올레핀 100g당, 통상 $1.0 \times 10^{-3} \sim 0.2$ 몰당량, 바람직하게는 $5.0 \times 10^{-3} \sim 0.15$ 몰당량이다.

상기 변성 폴리올레핀은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

계면 활성제의 예로는 알킬나프탈렌설포나염, 나프탈렌설포산 포름알데히드 축합물의 Na염, 크레졸 시에퍼(Shaffer's)산 포름알데히드 축합물의 Na염, 알킬디페닐에테르디설포나염 Na염, 리그닌설포나염 Ca염, 엘라닌수지설포나염 Na염, 특수 폴리아크릴산염, 글루콘산염, 올레핀/말레인산염 공중합체, 카복시메틸셀룰로오스 Na염, 금속 비누(Zn, Al, Na 또는 K 염), 올레인산 K염, 올레인산 Na염, 스테아린산 K염, 스테아린산 Na염, 우지(beef tallow)산 Na염 및 트리에탄올스테아레이트 아민염 등의 설포나염 또는 카복실산계 음이온 계면 활성제; 지방산 모노글리세라이드, 소르비탄 지방산 에스테르, 슈거(sugar) 지방산의 일부 에스테르, 폴리글리세린 지방산의 일부 에스테르, 폴리옥시에틸렌 알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬페닐에테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산의 일부 에스테르, 폴리옥시에틸렌 솔비톨 지방산의 일부 에스테르, 폴리옥시에틸렌 글리세린 지방산의 일부 에스테르, 폴리옥시에틸렌 지방 아민, 폴리옥시에틸렌(경화)카스터유, 폴리옥시에틸렌글리콜지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 블록 중합체, 하이드록시에틸셀룰로오스, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈 및 메틸셀룰로오스 등의 비이온 계면활성제; 알킬아모늄 클로라이드, 트리메틸알킬아모늄 브로마이드 및 알킬피리디늄 클로라이드 등의 양이온 계면 활성제; 및 디메틸알킬베타인 및 알킬 글리신 등의 양성(amphoteric) 계면 활성제를 들 수 있다.

이들 중에서, 음이온 계면 활성제가 더 안정한 수성 수지 분산체를 얻을 수 있기 때문에 바람직하게 사용된다. 이들 중에서, 고급 지방산이 바람직하며, 탄소수 1~20의 포화 또는 불포화 고급 지방산의 염이 더 바람직하며, 이들의 알칼리 금속염이 특히 바람직하다.

더 구체적으로는, 카프린산, 문데칸산, 라우린산, 미리스틴산, 팔미틴산, 마가린산, 스테아린산, 아라킨산, 린단산, 추진산(thujic acid), 페트로세린산, 올레인산, 리놀렌산, 리놀레닌산, 아라키돈산 및 우지산의 알칼리 금속염을 들 수 있다.

상기 계면 활성제는 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

본 발명의 수성 수지 분산체는 예를 들어, 수성 분산매에 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물, 및 필요에 따라서, 변성 폴리올레핀, 표면 활성제 및 각종 첨가제를 분산시켜서 제조할 수 있다. 구체적으로, 다음 방법 (1)과 (2)를 사용할 수 있다.

(1) 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물을 톨루엔 또는 크실렌 등의 유기 용매에 용해하여 10~50중량% 농도의 용액을 제조한다. 그 후, 이 용액을 메틸알콜, 에틸알콜 또는 이소프로필알콜 등의 친수성 용매 및 에멀전화제와 함께 물에 첨가하고, 그 후 이들을 호모믹서 등에 의하여 교반하여 에멀전을 얻었다. 그 후, 이 에멀전으로부터, 유기 용매와 에멀전화제를 증발 등에 의하여 제거한다.

(2) 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물을 용융 혼련하고, 이 용융 혼련물에 물을 첨가한다. 그 후, 수지가 여전히 용융된 상태에서 수지와 물을 혼련하는 공정과, 상기 변성 폴리올레핀이 중화되지 않았으면 영기성 물질을 첨가하는 공정을 동시에 또는 연속적으로 행한다.

상기 방법 중에서, 방법(2)을 사용하여 수성 수지 분산체를 제조하는 것이 바람직하다. 상기 방법(2)을 아래에 더 구체적으로 설명한다.

먼저, 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물을 용융 혼련한다. 용융 혼련 온도는 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체의 용점보다 높거나 또는 상기 열가소성 수지 조성물내에 함유되어 있는 수지 중에서 가장 높은 용점을 갖는 수지의 용점보다 높은 온도이며, 바람직한 온도는 용융 점도가 10^5 poise 이하가 되는 온도이다.

그 후, 상기 용융 혼련물에 물을 첨가하고, 수지가 용융된 상태에서 수지와 물을 혼련하여 수지 고체를 분산된 입자로 되게 한다. 중화되지 않은 및/또는 비누화되지 않은 폴리올레핀을 사용하는 경우에는, 폴리올레핀을 중화시키는 공정에서 영기성 물질을 첨가할 수 있다.

상기 영기성 물질의 예로는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 암모니아 및 아민 등의 물속에서 영기로 작용하는 물질; 알칼리 금속의 산화물, 수산화물, 약산염 또는 수소화물, 및 알칼리 토금속의 산화물, 수산화물, 약산염 또는 수소화물 등의 물속에서 영기로 작용하는 물질; 및 이들 금속의 말록사이드를 들 수 있다. 이들 물질의 구체적인 예는 아래에 든다.

상기 알칼리 금속의 예는 나트륨 및 칼륨을 들 수 있다; 알칼리 토금속의 예는 칼슘, 스트론튬 및 바륨을 들 수 있다; 아민의 예로는 하이드록시 아민 및 하이드라진 등의 무기 아민류, 메틸아민, 에틸아민, 에탄올아민 및 시클로헥실아민을 들 수 있다; 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 산화물, 수산화물 및 수소화물의 예로는 산화나트륨, 과산화나트륨, 산화칼륨, 과산화칼륨, 산화칼슘, 산화스트론튬, 산화바륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 수산화스트론튬, 수산화바륨, 및 칼슘수소화물을 들 수 있다; 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 약산염의 예로는 탄산나트륨, 탄산칼륨, 중탄산나트륨, 중탄산칼륨, 중탄산칼슘, 초산나트륨, 초산칼륨 및 초산칼슘을 들 수 있다; 암모니아 및 아민 화합물의 예로는 수산화 암모늄 및 테트라메틸암모늄하이드록사이드 등의 4급 암모늄 화합물을 들 수 있다.

상기 영기성 물질은 물질 그 자체로 첨가해도 좋지만, 수용액으로 하여 첨가하는 것이 바람직하다.

상기 수지 고체로부터 분산 입자를 형성하는 공정과, 중화되지 않은 변성 폴리올레핀 및/또는 비누화되지 않은 변성 폴리올레핀을 중화하는 공정은 연속적으로 또는 동시에 행하여도 좋다.

상기 용융 혼련은 임의의 공지 수단으로 행하여도 좋지만, 용융 혼련수단의 바람직한 예로는 니더, 반바리 믹서 및 다축 압출기를 들 수 있다.

물과 용융 혼련물을 연속적으로 첨가하여 얻어진, 상기 용융 수지가 분산되어 있는 수성 분산체를 방치하여 또는 강제적으로 실온으로 냉각한다. 이 때, 상기 분산 입자는 견고하게 되어 안정한 수성 수지 분산체가 얻어진다.

본 발명의 수성 수지 분산체를 제조할 때에, 안정제, 습윤제, 발포제, 소포제, 응집제, 결화제, 노화 방지제, 가소제, 충전제, 착색제, 방향제, 블럭킹 방지제 및 이형제 등의 각종 부재료를 사용할 수 있으며, 조합하여 사용할 수도 있다.

상기에서 얻어진 본 발명의 수성 수지 분산체에 함유된 분산 입자는 통상 구형이지만, 이들이 항상 구형이어야 할 필요는 없다. 상기 분산 입자의 평균 직경은 특별히 한정되지 않지만, 통상 1~20 μm , 바람직하게는 5~15 μm 이다. 상기 수성 수지 분산체의 입자 농도(고체 농도)는 특별히 한정되지 않지만, 통상 5~40 중량%이다.

본 발명의 수성 수지 분산체는 접착하기 어려운 폴리올레핀(예: 폴리에틸렌, 폴리프로필렌)의 접착용으로 적합하며, 이 분산체는 폴리올레핀과 폴리올레핀 또는 폴리올레핀과 다른 재료를 접착하는데 유용하다.

다른 재료로는 직물, 섬유, 플라스틱, 종이 또는 금속 등의 임의 재료를 사용할 수 있다.

직물 또는 섬유의 예로는 목면 및 대마와 같은 천연 섬유; 유리섬유, 탄소섬유, 석면섬유 및 금속섬유 등의 무기 섬유; 비스코스레이온 및 쿠프라 등의 재생 섬유; 디- 또는 트리-아세테이트 섬유 등의 반(semi)합성 섬유; 나일론-6-, 나일론-66 및 폴리에스테르(폴리에틸렌테레프탈레이트)섬유; 및 방향족 폴리아미드 섬유, 아크릴섬유, 폴리염화비닐섬유, 폴리올레핀 섬유 및 불용 또는 난용의 폴리비닐알콜 섬유를 들 수 있다. 단섬유는 플록킹을 통해 접착에 이용할 수 있다.

상기 플라스틱으로는 폴리올레핀 뿐만 아니라, 폴리염화비닐, ABS, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리카보네이트 및 에폭시 수지 등의 임의 플라스틱을 사용할 수 있다. 접착되는 플라스틱 성형체는 시트, 필름 또는 기타 형상 등의 임의 형상이어도 좋다.

접착은 본 발명의 수성 수지 분산체를 종래의 수성 분산형 접착제와 유사하게 접착면에 도포하고 이어서 필요에 따라 상기 분산체를 가열하여 건조시켜 행할 수 있다.

용매 분산체

본 발명의 용매 분산체는 유기 용매와, 이 용매에 고체 상태로 분산되어 있는 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물로 되어 있다.

폴리올레핀류에 양 용매인 유기 매체의 예로는 벤젠, 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 헥산, 헵탄, 옥탄 및 데칸 등의 지방족 탄화수소류; 시클로헥산, 시클로헥센 및 메틸시클로헥산 등의 지환족 탄화수소류; 에탄올 및 이소프로판올 등의 지방족 알콜류; 아세톤, 메틸이소부틸케톤 및 메틸에틸케톤 등의 케톤류 용매; 트리클로로에틸렌, 디클로로에틸렌 및 클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소류를 들 수 있다.

폴리올레핀류에 빈(poor) 용매인 유기 매체의 예로는 알콜류, 케톤류, 에테르류 및 셀로셀브류를 들 수 있다. 구체적으로, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 프로판디올, 페놀, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 아니콜, 디옥산, 테트라하이드로퓨란, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 펜탄올, 헥산올, 이소프로판올, 아세토페논, 무수 아세트산, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 부틸포에이트, 에틸셀로솔브 및 메틸셀로솔브를 들 수 있다.

상기 유기 매체는 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있으며, 저온 유동성 및 분산 안정성의 관점에서 양 용매와 빈 용매의 혼합비를 사용하는 것이 바람직하다. 양 용매와 빈 용매간의 비율은 특별히 한정되지 않는다.

본 발명의 용매 분산체에, 안료, 충전제 및 안정제 등의 공지의 첨가제를 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위내에서, 필요에 따라 첨가할 수 있다.

본 발명의 용매 분산체는, 예를 들어, 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물을 유기 매체와 혼합하고 완전히 용해할 때까지 가열하여 제조한다. 이 용융 온도는 통상 100~150 $^{\circ}\text{C}$ 이다. 그 후, 이 용액을 냉각하여 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물을 석출시킨다. 상기 공중합체 또는 조성물을 60~100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 석출시키기 위하여, 상기 유기 매체의 조성을 미리 설정하고 또한 평균 냉각 속도를 1~20 $^{\circ}\text{C}/\text{hr}$, 바람직하게는 2~10 $^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 로 조절하는 것이 좋다. 상기 극성기 함유 올레핀 공중합체 또는 열가소성 수지 조성물을 양 용매로만 구성된 유기 매체에 용해시키고, 석출이 완료된 후에 빈 용매를 첨가하여 추가로 석출시킬 수도 있다.

상기에서 얻어진 본 발명의 용매 분산체에 함유된 분산 입자는 통상 구형이지만, 이들이 항상 구형이어야 할 필요는 없다. 상기 분산 입자의 평균 직경은 특별히 한정되지 않지만, 통상 1~20 μm , 바람직하게는 5~15 μm 이다. 상기 용매 분산체의 입자 농도(고체 농도)는 특별히 한정되지 않지만, 통상 5~40 중량%이다.

상기 수지 분산체는 금속과 금속, 폴리올레핀과 폴리올레핀 또는 금속과 폴리올레핀을 접착하기 위한 접착제로서, 접착성이 우수하여, 의약품의 PTP 포장용 접착제, 적층체용 접착제, 코팅제 또는 프라이머로서 효과적으로 사용된다.

필름 및 시트

극성기 함유 올레핀 공중합체 혹은 열가소성 수지 조성물로 되는 필름 및 시트는 연신된 것이어도 좋고 혹은 미연신된 것이어도 좋으며, 적합한 공지의 방법으로 제조할 수 있다.

본 발명의 필름 및 시트의 제조 방법의 예로는 압출 성형, 사출 성형, 인플레이션 성형, 블로우 성형, 압출 블로우 성형, 사출 블로우 성형, 압착 성형, 진공 성형, 칼렌더 및 발포 성형을 들 수 있다.

극성기 함유 올레핀 공중합체 혹은 열가소성 수지 조성물로 되는 필름 및 시트를 압출 성형으로 제조할 경우, 종래 공지의 압출 성형장치 및 성형 조건을 채용할 수 있다. 예를 들면, 단축 압출기, 혼련 압출기, 램 압출기, 기어 압출기 등을 사용하여, 용융된 극성기 함유 올레핀 공중합체 혹은 용융된 열가소성 수지 조성물을 T-다이로부터 압출하여 미연신 필름 혹은 시트를 제조할 수 있다.

본 발명의 필름 및 시트는 사출 성형에 의해 제조해도 좋다. 극성기 함유 올레핀 공중합체 혹은 열가소성 수지 조성물로 되는 본 발명의 필름 및 시트를 인플레이션 성형으로 제조할 경우, 드로우다운(drawdown)은 거의 일어나지 않는다.

극성기 함유 올레핀 공중합체 혹은 열가소성 수지 조성물로 되는 본 발명의 필름 및 시트를 사출 성형으로 제조할 경우, 종래 공지의 사출 성형 장치 및 성형 조건을 채용할 수 있다. 극성기 함유 올레핀 공중합체 혹은 열가소성 수지 조성물을 원하는 형상과 두께를 갖는 필름 혹은 시트로 사출 성형할 수 있다. 사출 성형에 의해 얻어진 필름 및 시트는 연신하여도 좋다.

연신 필름 혹은 시트는, 텐터법(중-횡 연신, 횡-중 연신), 동시 이축 연신 혹은 단축 연신 등의 공지의 연신 방법에 의해 상술한 압출 필름 혹은 시트 등의 미연신 필름 혹은 시트를 연신함으로써 얻을 수 있다.

미연신 필름 혹은 시트의 연신에서, 연신비는 미연신 필름 혹은 시트의 두께에 따라, 이축 연신인 경우에는 통상 20~70배의 범위인 것이 요망되고, 단축 연신인 경우에는 2~10배의 범위인 것이 요망된다. 연신 필름 혹은 시트의 두께는 필름 혹은 시트의 용도에 따라, 5~200 μ m의 범위인 것이 바람직하다.

다음에, 조성이 다른 2개 이상의 층을 갖는 본 발명의 필름 및 시트(이하, "적층체"라 함)를 하기에 설명한다.

본 발명에 의한 다층 구조의 필름 혹은 시트는 조성이 다른 두개 이상의 층으로 되는 다층 구조의 필름 혹은 시트이고, 그 층들 중 적어도 한 층은 극성기 함유 올레핀 공중합체로 형성되어도 좋다. 본 발명의 필름 혹은 시트는 조성이 다른 2 이상의 층으로 되는 다층 구조의 필름 혹은 시트이고, 이들 층들 중 적어도 한 층은 열가소성 수지 조성물로부터 형성되어도 좋다.

또한 본 발명에 의한 다층 구조의 필름 혹은 시트는 극성기 함유 올레핀 공중합체로 되는 층(a)과 열가소성 수지층(b)으로 구성되어도 바람직하고, 혹은 열가소성 수지층(b)과 열가소성 수지 조성물로 되는 층(c)으로 되어도 바람직하다.

본 발명의 적층체는 조성이 다른 2 이상의 층으로 되는 다층 구조의 필름 혹은 시트이고, 이들 층들 중 적어도 한 층은 극성기 함유 올레핀 공중합체 혹은 열가소성 수지 조성물로 형성되어도 좋다.

상기 적층체는 바람직하게는

(a) 극성기 함유 올레핀 공중합체로 되는 층과

(b) 열가소성 수지 층,

혹은

(b) 열가소성 수지층과

(c) 열가소성 수지 조성물로 되는 층

으로 된다.

다층 구조의 필름 혹은 시트에서 열가소성 수지층(b)을 형성하는 열가소성 수지의 예로는, 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌 공중합체(ABS), 폴리카보네이트, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리아크릴레이트 및 폴리비닐클로라이드 등의 상술한 열가소성 수지 조성물로부터 사용되는 수지를 들 수 있다. 이들 열가소성 수지는 단독으로 혹은 조합하여 사용할 수 있다.

열가소성 수지층(b)은 바람직하게는 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리비닐클로라이드, 폴리스틸렌, 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌 공중합체(ABS) 및 폴리카보네이트로부터 선택되는 적어도 하나의 수지를 함유하는 열가소성 수지로 되고, 더 바람직하게는 폴리올레핀, 에틸렌/극성기 함유 비닐 공중합체, 폴리에스테르, 폴리카보네이트 및 폴리아미드로부터 선택되는 열가소성 수지로 된다.

폴리에스테르 수지는 디하이드록시 화합물 단위와 디카복실산 단위로부터 형성된 폴리에스테르이다. 디하이드록시 화합물 단위는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜 및 헥사메틸렌 글리콜 등의 지방족 글리콜, 시클로헥산디메탄올 등의 지환족 글리콜, 비스페놀 등의 방향족 디하이드록시 화합물로부터 유도되거나, 혹은 이들 화합물로부터 선택되는 2 이상의 디하이드록시 화합물로부터 유도된다. 디카복실산 단위는 테레프탈산, 이소프탈산 및 2,6-나프탈렌디카복실산 등의 방향족 디카복실산, 옥살산, 숙신산, 아디핀산, 세바신산 및 운데카디카복실산 등의 지방족 디카복실산, 헥사하이드로테레프탈산 등의 지환족 디카복실산으로부터 유도되거나, 혹은 이들 산으로부터 선택되는 2 이상의 디카복실산으로부터 유도된다. 폴리에스테르 수지는 소량의 3가 이상의 폴리하이드록시 화합물, 또는 트리올 혹은 트리카복실산 등의 폴리카복실산으로 변성되어도 좋다.

열가소성 폴리에스테르 수지로는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 이소프탈레이트/테레프탈레이트 공중합체 등이 바람직하게 사용된다.

폴리카보네이트 수지로는, 디하이드록시 화합물과 포스겐 혹은 디페닐카보네이트를 공지의 방법으로 반응시킴으로써 얻어지는 각종 폴리카보네이트 및 코폴리카보네이트 중 어느 하나를 사용할 수 있다.

디하이드록시 화합물의 예로는 하이드로퀴논, 레소니놀, 4,4'-디하이드록시 디페닐메탄, 4,4'-디하이드록시디페닐에탄, 4,4'-디하이드록시디페닐-n-부탄, 4,4'-디하이드록시디페닐헥탄, 4,4'-디하이드록시디페닐페닐메탄, 4,4'-디하이드록시디페닐-2,2-프로판(비스페놀 A), 4,4'-디하이드록시-3,3'-디메틸디페닐-2,2-프로판, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디페닐디페닐-2,2-프로판, 4,4'-디하이드록시디클로로디페닐-2,2-프로판, 4,4'-디하이드록시페닐-1,1-시클로펜탄, 4,4'-디하이드록시디페닐-1,1-시클로헥산, 4,4'-디하이드록시디페닐메틸페닐메탄, 4,4'-디하이드록시디페닐에틸페닐메탄, 4,4'-디하이드록시디페닐-2,2,2-트리클로로-1,1-에탄, 2,2'-디하이드록시디페닐, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 4,4'-디하이드록시디페닐에테르, 4,4'-디하이드록시-3,3'-디클로로디페닐에테르 및 4,4'-디하이드록시-2,5-디메톡시페닐에테르를 들 수 있다.

상술한 화합물 중에서 4,4'-디하이드록시디페닐-2,2-프로판(비스페놀A)을 사용한 폴리카보네이트가 기계적 특성과 투명성이 우수하기 때문에 바람직하다.

폴리아미드 수지로는, 공지의 방법에 의한 카프로락탐의 개환 중합이나 디아민과 디카복산의 중축합 반응으로 얻어진 각종 폴리아미드 및 코폴리아미드 중 어느 하나를 사용할 수 있다. 이들 중, 나일론-6, 나일론-6,6 혹은 m-크실렌디아민/아디핀산 축합 중합체가 바람직하게 사용된다.

폴리올레핀의 예로는 에틸렌 (공)중합체, 프로필렌 (공)중합체, 부텐 (공)중합체, 4-메틸-1-펜텐 (공)중합체, 3-메틸-1-부텐 (공)중합체 및 헥센 (공)중합체를 들 수 있다. 이들 중, 에틸렌 (공)중합체, 프로필렌 (공)중합체 혹은 4-메틸-1-펜텐 (공)중합체가 바람직하다. 에틸렌(공)중합체로는, 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체 혹은 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 비누화물이 더 바람직하다.

에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체의 에틸렌 함량은 15~60몰%의 범위인 것이 요망되고, 25~50몰%가 더 바람직하다. 190℃에서 측정된 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체의 멜트 플로우 레이트는 0.1~500g/10분의 범위이고, 바람직하게는 0.1~400g/10분, 더욱 바람직하게는 0.1~300g/10분의 범위이다.

에틸렌/비닐아세테이트 공중합체 비누화물로는, 에틸렌 함량이 15~60몰%, 바람직하게는 25~50몰%인 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체를, 비누화도가 50%이상, 바람직하게는 90% 이상으로 되게 비누화하여 얻어진 것을 사용하는 것이 바람직하다. 에틸렌 함량이 상기 범주일 경우, 비누화물은 거의 열분해되지 않고, 쉽게 용융성형되고, 우수한 연신성, 내수성 및 내가스투과성을 갖는다. 비누화도가 50% 이상일 경우는, 비누화 산물은 내가스투과성이 뛰어나므로 바람직하다.

본 발명의 적층체는 열가소성 수지층(b)와 극성기 함유 올레핀 공중합체 층(a) 혹은 열가소성 수지 조성물 층(c) 사이에, 예를 들면, 무수말레인산으로 그래프트 공중합된 에틸렌 (공)중합체 혹은 프로필렌 중합체를 개재할 수 있다.

본 발명에 의한 다층 구조(적층체)의 필름 및 시트는 어떤 방법으로 제조하여도 좋다. 예를 들면, 층 형성 물질을 공압출 등의 일체(integral) 성형하여 필름 혹은 시트를 형성하거나, 또는 다층 구조 중 한 층을 형성하는 물질로 필름 혹은 시트를 형성한 뒤, 그 위에 다른 층을 형성하는 물질을 성형하여 필름 혹은 시트를 형성하거나, 또는 층 형성 물질을 각각 필름 혹은 시트로 성형한 뒤, 접착 결합, 융합 결합, 점착 결합 등에 의해 그들을 적층하는 방법을 들 수 있다.

본 발명의 적층체는 극성기 함유 올레핀 공중합체 층(a) 혹은 열가소성 수지 조성물 층(c)과 열가소성 수지층(b)으로 되는 것이 바람직하다. 상기 적층체를 제조하기 위해서, 열가소성 수지층(b)을 형성하는 열가소성 수지와 극성기 함유 올레핀 공중합체 혹은 열가소성 수지 조성물을 각각 다른 압출기에 의해 독립적으로 용융한 다음, 극성기 함유 올레핀 공중합체 혹은 점착 수지 조성물이 중간층을 형성하도록 2층 혹은 3층 구조의 다이로 공급하여 공압출하는 공압출 성형 방법이나, 열가소성 수지층(b)과 극성기 함유 올레핀 공중합체 층(a) 혹은 열가소성 수지 조성물 층(c)을 각각 미리 형성한 뒤 이들 층 사이에 점착 수지 조성물을 용융 압출하는 샌드위치 적층 방법을 이용할 수 있다.

상기 방법 중, 공압출 성형 방법은 층간(interlaminar) 강도의 관점에서 바람직하다. 공압출 성형 방법으로는 편평한 다이를 사용하는 T-다이 방법과 환상 다이를 사용하는 인플레이션 방법을 들 수 있다. 편평한 다이로는, 블랙 박스를 사용하는 싱글메니폴드(single-manifold)형과 멀티메니폴드(multi-manifold)형 중 어느 하나를 사용할 수 있다. 인플레이션 방법용 다이로는 공지의 다이 중 어느 하나를 사용할 수 있다.

상기 적층체의 각 층의 두께는 적층체의 용도에 따라서 적당하게 결정할 수 있다. 적층체가 시트 혹은 필름으로서 얻어질 경우, 열가소성 수지층(b)은 통상 0.01~1mm의 두께를 갖고, 점착제로서 기능을 하는 점착층은 통상 0.005~1mm의 두께를 가지며, 극성기 함유 올레핀 공중합체 층(a) 혹은 열가소성 수지 조성물 층(c)은 통상 0.01~5mm의 두께를 갖는다.

본 발명의 적층체가 예를 들면 극성기 함유 올레핀 공중합체 층(a)와 열가소성 수지층(b)으로 되는 경우, 상기 적층체의 구조는 2층 구조(예, (a)/(b))여도 좋고, 상기 층(a)이 각 측면에 배열된 구조(예, (a)/(b)/(a)), 혹은 폴리올레핀 층 등의 또다른 층(x)이 부가된 구조(예, (a)/(b)/(x)/(b)/(a), (x)/(a)/(b) 혹은 (x)/(b)/(a)) 여도 좋다.

적어도 한층이 극성기 함유 올레핀 공중합체 층(a) 혹은 열가소성 수지 조성물 층(c)인 본 발명의 필름 혹은 시트는 농업용, 포장용, 수축 혹은 보호 필름 혹은 시트로서 적합하게 사용된다. 또한 본 발명의 필름 혹은 시트는 혈장 분리막, 수문 선택투과막, 이온교환막, 배터리 분리막(separator) 혹은 광학 분할막 등의 선택적 분리막으로 적합하게 사용할 수 있다.

본 발명의 시트 혹은 필름은 마이크로캡슐, PTP 포장, 화학 벌브(bulb) 및 약물전달 시스템 등의 각종 용도에 사용할 수 있다.

실시예

본 발명을 하기의 실시예를 참조하여 더 상세하게 설명하나, 본 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예에서, 각종 특성은 하기의 방식으로 측정하였다.

점착성

필름 제조

압착 판(press plate) 위에, 두께가 0.1mm인 알루미늄 시트, 폴리아미드 시트 및 가운데를 20cm×20cm의 사각형으로 절단한 두께가 100 μ m인 알루미늄 시트를 이순서로 겹쳐놓은 다음, 그 한가운데(절단 부위)에 시료(극성기 함유 올레핀 공중합체) 4.0g을 올려 놓는다. 그 다음에, 그 위에 폴리아미드 시트, 알루미늄 시트 및 압착 판을 차례로 더 겹쳐놓는다.

상기 압착판들 사이에 놓여진 시료를 190℃의 열 프레스 중에 넣고 약 5분 동안 예열시킨다. 시료로부터 기포를 제거하기 위해서 가압(50kg/cm²-G)과 탈압을 여러번 반복한 뒤, 압력을 100kg/cm²-G까지 증가시킨 다음 시료를 가압 하에서 5분간 가열한다. 탈압 후, 압착판을 압착기로부터 떼어내어 압착 부위가 20℃로 유지된 다른 압착기로 옮긴 다음, 100kg/cm²-G의 압력하에서 5분간 냉각시킨다. 탈압 후, 시료를 떼어낸다. 얻어진 필름(극성기 함유 올레핀 공중합체 필름) 중, 약 150~170 μ m의 균일한 두께를 갖는 부위를 점착 강도 측정용으로 사용하였다.

시에 대한 점착 강도 측정

극성기 함유 올레핀 공중합체 필름을 20cm×20cm인 두개의 사각 알루미늄 시

트(두께: 50 μ m) 사이에 개재시키고, 알루미늄 시트와 극성기 함유 올레핀 공중합체 필름을, 상기 "필름 제조"에서와 동일한 압착조건 하에서 적층하였다. 얻어진 적층체를 폭 15mm의 세편(strip)으로 절단한 다음, 알루미늄 시트와 극성기 함유 올레핀 공중합체 필름을 접착 경계면에서 박리 각을 180°로 하여 서로 박리하여, 박리 강도(peel strength)를 측정하였다.

PET에 대한 접착 강도 측정

극성기 함유 올레핀 공중합체 필름을 20cm×20cm인 두개의 호모폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름(두께: 100 μ m) 사이에 개재시키고, PET 필름과 극성기 함유 올레핀 공중합체 필름을, 압착 온도를 280°로 변경하고 냉각 압착기의 설정 온도를 -8℃로 한 것 외에는 상기 "필름 제조"에서와 동일한 압착조건 하에서 적층하였다. 얻어진 적층체를 폭 15mm의 세편으로 절단한 다음, PET 필름과 극성기 함유 올레핀 공중합체 필름을 접착 경계면에서 박리 각을 180°로 하여 서로 박리하여, 박리 강도를 측정하였다.

Ny에 대한 접착 강도 측정

극성기 함유 올레핀 공중합체 필름을 20cm×20cm인 두개의 나일론 6 필름(두께: 100 μ m) 사이에 개재시키고, 나일론 6 필름과 극성기 함유 올레핀 공중합체 필름을, 압착 온도를 250°로 변경한 것 외에는 상기 "필름 제조"에서와 동일한 압착조건 하에서 적층하였다. 얻어진 적층체를 폭 15mm의 세편으로 절단한 다음, 나일론 6 필름과 극성기 함유 올레핀 공중합체 필름을 접착 경계면에서 박리 각을 180°로 하여 서로 박리한 뒤, 박리 강도를 측정하였다.

EVOH에 대한 접착 강도 측정

극성기 함유 올레핀 공중합체 필름을 20cm×20cm인 두개의 사각 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 필름(두께: 100 μ m) 사이에 개재시키고, 에틸렌/비닐 알콜 공중합체 필름과 극성기 함유 올레핀 공중합체 필름을, 압착 온도를 200°로 변경한 것 외에는 상기 "필름 제조"에서와 동일한 압착조건 하에서 적층하였다. 얻어진 적층체를 폭 15mm의 세편으로 절단한 다음, 에틸렌/비닐알콜 공중합체 필름과 극성기 함유 올레핀 공중합체 필름을 접착 경계면에서 박리 각을 180°로 하여 서로 박리하여, 박리 강도를 측정하였다.

내충격성 시험, 인장 시험

아이조드 충격 강도(노치있음)

ASTM D 256에 따라, 23℃에서 충격 강도를 측정하였다.

인장 시험

ASTM D 638에 따라, 압착 시트로부터 뚫어낸 덩벨 시험편(dumbbell specimen)을 온도 23℃, 스파(span)사이 30mm, 인장 속도 30mm/분으로 하는 조건 하에서 인장 시험하여, 인장 강도와 파단 전 신율을 측정하였다.

방당 특성

필름 제조

압착 판 위에, PET 시트와 가운데를 20cm×20cm의 사각형으로 절단한 두께가 100 μ m인 알루미늄 시트를 이순서로 겹쳐놓은 다음, 그 한가운데(절단 부위)에 시료(극성기 함유 올레핀 공중합체) 3.3g을 올려 놓는다. 그 다음에, 그 위에 PET 시트, 알루미늄 시트 및 압착 판을 차례로 더 겹쳐놓는다.

상기 압착판을 사이에 놓여진 시료를 200℃의 열 프레스 중에 넣고 약 7분 동안 예열시킨다. 시료로부터 기포를 제거하기 위해서 가압(50kg/cm²-G)과 탈압을 여러번 반복한 뒤, 압력을 100kg/cm²-G까지 증가시킨 다음 시료를 가압 하에서 2분간 가열한다. 탈압 후, 압착판을 압착기로부터 떼어내어 압착 부위가 0℃로 유지된 다른 압착기로 옮긴 다음, 100kg/cm²-G의 압력하에서 4분간 냉각시킨다. 탈압 후, 상기 시료를 떼어낸다. 얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체 필름을 초기 방당성의 평가용으로 사용하였다.

초기 방당성의 평가

100cc 비이커에, 물 70cc를 넣고, 비이커의 상부를 시료 필름으로 덮었다. 그 다음, 비이커를 50℃ 항온 수조에 넣은 뒤, 수조를 20℃의 항온 실에 방치하였다. 24시간이 경과한 후, 시료 필름의 내면의 흐림(fogging) 정도를 관찰하였다.

평가 기준:

AA : 물방울이 필름 표면에서 떨어져서 필름표면에 부착된 물방울은 관찰되지 않음

BB : 큰 물방울이 필름 표면의 일부에 부착되어 있음.

CC : 미세 물방울이 필름의 거의 모든 표면에 부착되어 있음.

코팅 특성

교차절단 접착 시험(cross-cut adhesion test)

JIS K5400에 기재된 교차절단 접착 시험에 따라서 교차절단된 시험편을 제조하였다. 이 시험편에, 셀로테이프(상표명, Nichiban Co., Ltd. 제조)를 붙인 다음, 셀로테이프를 90° 각으로 재빨리 당겨서 상기 시험편으로부터 분리하였다. 코팅 필름 위에 남아 있는 교차절단 갯수를 세어서 접착성의 지표로 하였다.

충전제 분산성

유기성이 부여된 몬트모릴로나이트(montmorillonite)의 제조

70℃의 증류수 1000ml에, Na형 몬트모릴로나이트 40g을 분산시켰다. 얻어진 현탁액에, 증류수 100ml에 12-아미노도데칸산 20g과 염산 2ml를 혼합하여 얻어진 용액을 주입한 뒤, 70℃에서 2시간 교반하여 몬트모릴로나이트 층사이에 존재하는 금속 이온을 유기 양이온으로 교환하였다. 그 다음에, 얻어진 침전물을 여과하여, 온수로 충분히 세정하여 정제한 뒤, 동결건조 및 파쇄하여 유기성이 부여된 몬트모릴로나이트를 27g 얻었다.

특성 평가용 시료 제조

프로필렌/에틸렌 블럭 공중합체(에틸렌 함량: 5.6몰%, MFR: 25g/10분) 92중량부, 상기에서 얻어진 유기성이 부여된 몬트모릴로나이트 5중량부와 각 실시예에서 얻어지는 극성기 함유 올레핀 공중합체 3중량부의 혼합물에, 이르가녹스(Irganox) 1010™, 이르가포스(Irgaphos) 168™ 및 칼슘 스테아레이트를 각각 0.1중량부 첨가한 뒤, 얻어진 수지를 질소 분위기하에서 실린더 온도를 200℃로 하여 직경이 20mm인 2축압출기로 용융 혼합하여 펠렛을 제조하였다. 이 펠렛을 실린더 온도 200℃, 공형 온도 40℃, 사출 압력 1000kg/㎠의 조건하에서 사출성형하여 각종 특성을 평가하기 위한 시험편을 얻었다. 그 다음, 시험편을 23℃에서 168시간 동안 유지한 다음 특성을 평가하였다.

굴곡 탄성율(Flexural modulus)(FM)

길이 5인치, 폭 1/2인치 및 두께 1/8인치인 사출성형한 시험편을 사용하여, ASTM D 638에 따라 굴곡 탄성율을 측정하였다.

아이조드 충격 강도(IZ)

두께가 1/4인치인 시험편(후방에 노치있음)을 사용하여, ASTM D 258에 따라 23℃에서 아이조드 충격 강도를 측정하였다.

열 변형 온도(HDT)

길이 5인치, 폭 1/4인치 및 두께 1/2 인치인 사출성형한 시험편을 사용하여, ASTM D 648에 따라 열 변형 온도를 측정하였다.

수성 분산성(Dispersibility in water)

수성 분산체의 제조

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체 40g, 변성 폴리올레핀으로서 무수말레인산 그래프트 폴리프로필렌(프로필렌/에틸렌: 98/2몰비, 무수말레인산 함량: 4.0 중량%, 점도 평균분자량: 17,000, 밀도: 0.919g/㎤, 용융점: 136℃, 연화점: 143℃, 용융 점도(180℃): 500cps) 4g 및 표면 활성 화제로서 올레인산칼륨 1.2g을 실온에서 혼합한 뒤, 라보플라스토일(설정온도 200℃)로 5분간 용융 혼련하였다. 그 다음, 이 혼련물에 18.7%의 수산화칼륨 수용액을 1.4g 첨가하고 5분간 더 용융 혼련하였다. 이어서, 상기 일에서 내용물을 빼낸 다음, 얻어진 정성 에멀전을 60℃의 온수에 분산하여 수성 수지 분산체를 얻었다.

분산된 입자 직경의 측정

분산된 입자 직경은 Honeywell co.사에서 제조한 마이크로트랙(microtrack)을 사용하여 측정한다.

분산 안정성

각 실시예에서 얻어지는 수성 수지 분산체를 일봉 가능한 유리 병에 넣고, 실온에서 정치한다. 한달 후, 수상과 수지상 사이의 분리를 관찰한다.

시에 대한 히트 실링(heat-sealing) 강도

바코터를 사용하여 각 분산체를 알루미늄 포일(50μm)에 코팅하고, 공기 건조한 다음, 200℃로 미리 설정해 놓은 공기 오븐에서 10초간 가열하여 코팅필름이 균일한 코팅된 포일을 얻었다. 코팅된 포일과 LLDPE 시트(Akosu Kogyo K.K 제, 두께: 300μm)를 JIS Z1707에 따른 방법에 의해 1kg/㎠의 압력하에 180℃의 온도에서 1초간 가열 접합시킨 다음, 절단하여 폭이 15mm인 시험편을 얻었다. 이 시험편을 23℃의 측정온도에서 180° 박리시험을 행하여 접착 강도를 측정하였다(당김 속도: 300mm/분).

용매 분산성

용매 분산체의 제조

교반기가 장착된 1리터 글라스 오토클레이브에 극성기 함유 올레핀 공중합체 55g과 톨루엔 495g을 넣고, 130℃로 가열하여 상기 수지를 완전히 용해시켰다. 그 후, 상기 용액을 1시간에 걸쳐 85℃까지 냉각하고, 4.5시간에 걸쳐 85℃에서 40℃까지 냉각한 다음, 30분 동안 40℃에서 30℃까지 냉각하여, 수지 분산체를 얻었다.

분산입자 직경의 측정

분산 입자 직경은 Honeywell Co.에서 제조한 마이크로트랙을 사용하여 측정하였다.

분산 안정성

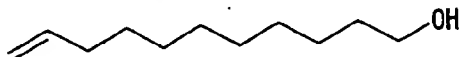
각 실시예에서 얻어지는 용매 분산체를 일봉 가능한 유리병에 넣고, 실온에서 정치하였다. 한달 후, 용매상과 수지상 사이의 분리를 관찰하였다.

시에 대한 히트 실링 강도

바코터를 사용하여 각 분산체를 알루미늄 포일에 코팅하고, 공기 건조한 다음 200℃로 미리 설정해 놓은 공기 오븐에서 10초간 가열하여, 코팅 필름이 균일한 코팅된 포일을 얻었다. 코팅된 포일과 LLDPE 시트((Akasu Kogyo K.K 제, 두께: 300μm)를 JIS Z1707에 따른 방법에 의해 1kg/㎠의 압력하에 180℃의 온도에서 1초간 가열 접합시킨 다음, 절단하여 폭이 15mm인 시험편을 얻었다. 이 시험편을 23℃의 측정온도에서 180° 박리시험을 행하여 접착 강도를 측정하였다(당김 속도: 300mm/분).

실시예 1

충분히 질소 치환한 1000㎖의 글라스제 중합 반응기에, n-데칸 400㎖를 넣은 다음, 질소를 20ℓ/hr의 속도로 통과시키면서, 내용물을 130℃에서 10분간 유지하였다. 그 다음에, 트리이소부틸알루미늄 0.6mmol을 첨가하고, 하기 식으로 나타내는 운데센-1-올(활성 알루미늄으로 건조시킨 것) 0.48mmol을 더 첨가하였다.



(운데센-1-올)

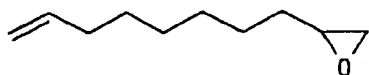
그 다음에, 메틸알루미늄옥산 1.100mmol을 더 첨가한 뒤, 질소 통과를 중지하고, 에틸렌을 12.5ℓ/hr의 속도로 통과시켰다. 최종적으로 디메틸실릴렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인덴닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 0.002mmol과 메틸알루미늄옥산 0.500mmol을 실온에서 10분간 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상압 하에 130℃에서 1시간 동안 중합을 행한 후, 소량의 이소부틸알콜을 첨가하여 중합을 정지하였다. 그 다음에, 농축 염산 수용액 1㎖를 함유하는 이소부틸알콜 용액 100㎖를 첨가한 다음, 질소 분위기에서 75℃로 가열하였다. 얻어진 중합체 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 다음 80℃에서 12시간동안 진공건조 하였다. 그 결과, 중합체 3.73g을 얻었다.

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성은 표 8에 나타낸다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체의 접착 강도(시에 대한)를 상술한 방법으로 측정하였다. 그 결과는 표 9에 나타낸다.

실시예 2

충분히 질소 치환한 1000㎖의 글라스제 중합 반응기에, 톨루엔 400㎖를 넣은 다음, 질소를 20ℓ/hr의 속도로 통과시키면서, 내용물을 90℃에서 10분간 유지하였다. 그 다음에, 트리이소부틸알루미늄 0.6mmol을 첨가하고, 하기 식으로 나타내는 1,2-에폭시-9-데센(활성 알루미늄으로 건조시킨 것) 0.48mmol을 더 첨가하였다.



(1,2-에폭시-9-데센)

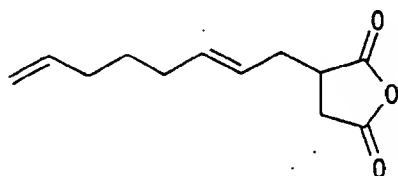
그 다음에, 메틸알루미늄옥산 1.100mmol을 더 첨가한 뒤, 질소 통과를 중지하고, 에틸렌을 12.5ℓ/hr의 속도로 통과시켰다. 최종적으로 디메틸실릴렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인덴닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 0.002mmol과 메틸알루미늄옥산 0.500mmol을 실온에서 10분간 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상압 하에 90℃에서 1시간 동안 중합을 행한 후, 소량의 이소부틸알콜을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 그 다음에, 농축 염산 수용액 1㎖를 함유하는 이소부틸알콜 용액 100㎖를 첨가한 다음, 질소 분위기에서 75℃로 가열하였다. 얻어진 중합체 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 다음 80℃에서 12시간동안 진공건조하였다. 그 결과, 중합체 3.64g을 얻었다.

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성은 표 8에 나타낸다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체의 접착 강도(PET에 대한)를 상술한 방법으로 측정하였다. 그 결과는 표 9에 나타낸다.

실시예 3

충분히 질소 치환한 1000㎖의 글라스제 중합 반응기에, n-데칸 400㎖를 넣은 다음, 질소를 20ℓ/hr의 속도로 통과시키면서, 내용물을 90℃에서 10분간 유지하였다. 그 다음에, 트리이소부틸알루미늄 0.6mmol을 첨가하고, 하기 식으로 나타내는 (2,7-옥타디엔-1-일)무수 숙신산(활성 알루미늄으로 건조시킨 것) 0.48mmol을 더 첨가하였다.



((2,7-옥타디엔-1-일)무수 숙신산)

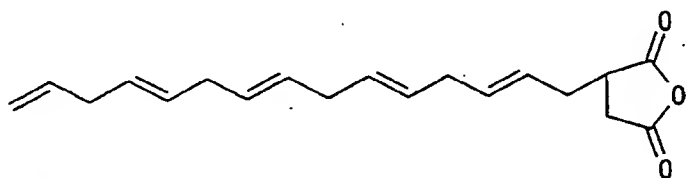
그 다음에, 메틸알루미늄복산 1.100mmol을 더 첨가한 뒤, 질소 통과를 중지하고, 에틸렌을 12.5ℓ/hr의 속도로 통과시켰다. 최종적으로 디메틸실릴렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 0.002mmol과 메틸알루미늄복산 0.500mmol을 실온에서 10분간 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상압 하에 130℃에서 1시간 동안 중합을 행한 후, 소량의 이소부틸알콜을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 그 다음에, 농축 염산 수용액 1mℓ를 함유하는 이소부틸알콜 용액 100mℓ를 첨가한 다음, 질소 분위기에서 75℃로 가열하였다. 얻어진 중합체 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 다음 80℃에서 12시간동안 진공건조하였다. 그 결과, 중합체 3.18g을 얻었다.

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성은 표 8에 나타낸다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체의 정착 강도(Ny에 대한)를 상술한 방법으로 측정하였다. 그 결과는 표 9에 나타낸다.

실시에 4

디메틸실릴렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 대신에 디메틸실릴렌(2-메틸-4-페난트릴-1-인데닐)지르코늄디클로라이드 0.00075mmol을 사용하고, 다음 식으로 나타내는 펜타프로페닐무수숙신산을 극성기 함유 단량체로 사용하고, 에틸렌 대신에 프로필렌을 통과시키면서 60℃에서 30분 동안 중합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 프로필렌과 극성기 함유 단량체의 공중합을 행하였다.



(펜타프로페닐 무수 숙신산)

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성은 표 8에 나타낸다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체의 정착 강도(EVOH에 대한)를 상술한 방법으로 측정하였다. 그 결과는 표 9에 나타낸다.

실시에 5

펜타프로페닐 무수숙신산 대신에 1,2-에폭시-9-데센을 사용한 것 외에는, 실시예 4와 동일한 방법으로 중합하였다. 얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성은 표 8에 나타낸다.

상기에서 얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체 20중량%에, 나일론 6(상대점도: 2.35dl/g) 80중량%를 첨가한 다음, 이 혼합물을 직경이 20mm인 2축압출기를 이용하여 250℃에서 용융 혼련하여 열가소성 수지 조성물을 제조하였다. 얻어진 열가소성 수지 조성물은 상술한 방법에 의해 내충격성 시험 및 인장 시험을 행하였다. 결과는 표 9에 나타낸다.

실시에 6

실시에 4에서 얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체 10중량%에, 나일론 6(상대점도: 2.35dl/g) 30중량%와 프로필렌 단독 중합체(MFR(230℃, 2.16kg 하중): 2.2g/10분) 60중량%를 첨가한 뒤, 이 혼합물을 직경이 20mm인 2축압출기를 이용하여 250℃에서 용융 혼련하여 열가소성 수지 조성물을 제조하였다. 얻어진 열가소성 수지 조성물은 상술한 방법에 의해 내충격성 시험 및 인장 시험을 행하였다. 결과는 표 9에 나타낸다.

비교예 1

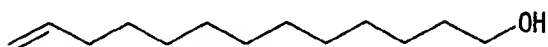
프로필렌 단독중합체(MFR(230℃, 2.16kg 하중): 2.2g/10분) 70중량%에, 나일론 6(상대점도: 2.35dl/g) 30중량%를 첨가한 뒤 이 혼합물을 직경이 20mm인 2축압출기를 이용하여 250℃에서 용융 혼련하여 열가소성 수지 조성물을 제조하였다. 열가소성 수지 조성물은 상술한 방법에 의해 내충격성 시험 및 인장 시험을 행하였다. 결과는 표 9에 나타낸다.

실시에 7

실시에 1에서 얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체로부터, 필름을 상술한 방식으로 제조하였다. 상기 필름을 사용하여 방당성을 평가하였다. 결과는 표 9에 나타낸다.

실시에 8

운데센-1-올 대신에 하기 식으로 나타내는 델타12-트리데세놀을 사용하고 에틸렌 대신에 프로필렌을 사용한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 중합하였다.



(델타12-트리데세놀)

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성을 표 8에 나타낸다.

극성기 함유 올레핀 공중합체의 코팅 특성을 상술한 방법으로 평가하였다. 결과는 표 9에 나타낸다.

실시예 9

실시예 4에서 얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체를 사용하여, 충전제 분산성을 상술한 방법으로 평가하였다. 결과는 표 9에 나타낸다.

비교예 2

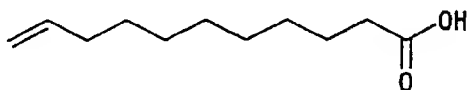
극성기 함유 올레핀 공중합체를 사용하지 않은 것 외에는, 실시예 9와 동일한 방식으로 충전제 분산성을 평가하였다. 결과는 표 9에 나타낸다.

실시예 10

실시예 1에서 얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체를 사용하여, 상술한 방법으로 수분액을 제조하고, 상술한 방법으로 수분산성을 평가하였다. 결과는 표 9에 나타낸다.

실시예 11

운데센-1-올 대신에 하기 식으로 나타내는 운데실렌산을 사용한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 에틸렌과 극성기 함유 단량체의 공중합을 행하였다.



(운데실렌산)

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성은 표 8에 나타낸다.

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체를 사용하여, 상술한 방법으로 수성 분산체를 제조하고, 상술한 방법으로 수분산성을 평가하였다. 그 결과는 표 9에 나타낸다.

실시예 12

실시예 3에서 얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체를 사용하여, 상술한 방법으로 용매 분산체를 제조하고, 상술한 방법으로 용매 분산성을 평가하였다. 결과는 표 9에 나타낸다.

<표 8>

	구성단위 (1)		구성단위 (3)			조성 (몰비) (1)/(3)	MW	MFR (g/10분)	Mw/Mn	Tdβ (Tdα+Tdβ)
	R ¹	R ³	R ⁴	X						
실시예1	H	C ₉ H ₁₈	—	OH		99.5/0.5	100,000	0.7 *1	2.7	0
실시예2	H	C ₆ H ₁₂	—	에폭시기		99.5/0.5	72,000	2.5 *1	2.8	0
실시예3	H	C ₆ H ₁₀	—	산무수물기		99.5/0.5	70,000	2.5 *1	2.2	0
실시예4	CH ₃	C ₁₃ H ₁₈	—	산무수물기		99.5/0.5	250,000	14.6 *2	2.5	0.13
실시예5	CH ₃	C ₆ H ₁₂	—	에폭시기		99.5/0.5	250,000	14.6 *2	2.3	0.15
실시예8	CH ₃	C ₁₁ H ₂₂	—	OH		99.5/0.5	250,000	14.6 *2	2.6	0.20
실시예11	H	C ₈ H ₁₆	—	COOH		99.5/0.5	70,000	2.5 *1	2.6	0.01

*1: 190°C, 2.16 kg 하중 하에서 측정

*2: 230°C, 2.16 kg 하중 하에서 측정

<H 9>

	특성 항목	특성 값	단위
실시에 1	접착 강도(AI에 대한)	2	Kgf/15mm
실시에 2	접착 강도(PET에 대한)	기재 파손됨	Kgf/15mm
실시에 3	접착 강도(Ny에 대한)	6.2	Kgf/15mm
실시에 4	접착 강도(EVOH에 대한)	6.5	Kgf/15mm
실시에 5	IZ	32	J/m
	인장 강도	41	MPa
	파단점 신율	11	%
실시에 6	IZ	28	J/m
	인장 강도	40	MPa
	파단점 신율	13	%
비교예 1	IZ	15	J/m
	인장 강도	22	MPa
	파단점 신율	4	%
실시에 7	방담성(눈으로 관찰)	AA	—
실시에 8	교차절단 접착 시험	100/100	절단 갯수/ 절단 갯수
실시에 9	FM	1900	MPa
	IZ	55	J/m
	HDT	129	°C
비교예 2	FM	1250	MPa
	IZ	52	J/m
	HDT	115	°C
실시에 10	분산 입자 직경	0.7	μm
	분산 안정성	분리 안됨	
	AI에 대한 열봉합 강도	2	Kgf/15mm
실시에 11	분산 입자 직경	0.6	μm
	분산 안정성	분리 안됨	
	AI에 대한 열봉합 강도	2.5	Kgf/15mm
실시에 12	분산 입자 직경	10	μm
	분산 안정성	분리 안됨	
	AI에 대한 열봉합 강도	3	Kgf/15mm

실시예 13

충분히 질소 치환한 2ℓ 스테레스 스틸(SUS)제 오토클레이브에, 1-부텐 120g, 미쓰이 핵산 880㎖ 및 트리이소부틸알루미늄 1.50mmol을 넣은 다음, SUS 오토클레이브를 150℃까지 가열하고 메틸알루미늄산 1.140mmol을 첨가한 뒤, 하기 식으로 나타내는 운데센-1-올(활성 알루미늄으로 건조한 다음 진공증류시킨 것) 1.350mmol을 더 첨가하였다. 오토클레이브의 온도를 150℃로 유지하면서, 에틸렌으로 가압하여 전체 압력이 30kg/㎠-G로 되도록 하였다.



(운데센-1-올)

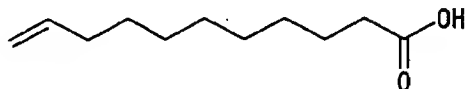
별도로, 충분히 질소 치환한 20㎖ 글라스제 플라스크내에서, 디메틸실릴렌 (2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 0.00075mmol과 메틸알루미늄산 0.4300mmol을 실온에서 10분간 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 질소와 함께 주입한 다음, 수소 600Nmℓ를 더 주입하였다. 상기 주입 후 10분동안 오토클레이브의 온도를 150℃로 유지하고, 상기 주입 후 즉시 에틸렌으로 가압함으로써 내부 압력을 유지하였다. 그 다음, 소량의 이소부틸알콜을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 얻어진 중합 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 뒤, 80℃에서 12시간 동안 진공건조하였다. 그 결과, 중합체 10.40g을 얻었다. 중합 활성은 83kg/mmol·Zr·hr이었다.

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성은 표 10에 나타낸다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체의 정착 강도(Ny에 대한)를 상술한 방법으로 측정하였다. 그 결과는 표 11에 나타낸다.

실시예 14

운데센-1-올 대신에 하기식으로 나타내는 운데실렌산을 사용한 것 외에는 실시예 13과 동일한 방법으로 에틸렌, 1-부텐 및 극성기 함유 단량체를 중합하였다.



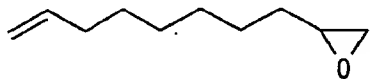
(운데실렌산)

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성은 표 10에 나타낸다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체의 정착 강도(AI에 대한)를 상술한 방법으로 평가하였다. 그 결과는 표 11에 나타낸다.

실시예 15

운데센-1-올 대신에 하기식으로 나타내는 1,2-에폭시-9-데센을 사용하고 수소 550Nml을 사용한 것 외에는, 에틸렌, 1-부텐 및 극성기 함유 단량체를 실시예 13과 동일한 방법으로 중합하였다.



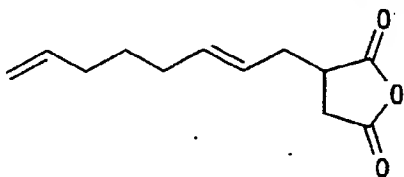
(1,2-에폭시-9-데센)

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성을 표 10에 나타낸다.

상기에서 얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체 20중량%에, 나일론 6(상대점도: 2.35dl/g) 80중량%를 첨가한 뒤, 이 혼합물을 직경이 20mm인 2축압출기를 이용하여 250℃에서 용융 혼련하여 열가소성 수지 조성물을 제조하였다. 열가소성 수지 조성물은 상술한 방법에 의해 내충격성 시험 및 인장 시험을 행하였다. 결과는 표 11에 나타낸다.

실시예 16

운데센-1-올 대신에 하기식으로 나타내는 (2,7-옥타디엔-1-일) 무수숙신산을 사용하고 수소 550Nml을 사용한 것 외에는, 실시예 13과 동일한 방법으로 에틸렌, 1-부텐 및 극성기 함유 단량체를 중합하였다.



((2,7-옥타디엔-1-일)무수 숙산산)

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성을 표 10에 나타낸다.

상기에서 얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체 20중량%에 나일론 6(상대점도: 2.35dl/g) 80중량%를 첨가한 뒤, 이 혼합물을 직경이 20mm인 2축압출기를 이용하여 250℃에서 용융 혼련하여 열가소성 수지 조성물을 제조하였다. 열가소성 수지 조성물은 상술한 방법에 의해 내충격성 시험 및 인장 시험을 행하였다. 결과는 표 11에 나타낸다.

실시예 17

1-부텐 대신에 프로필렌을 3kg/cm²의 초기 분압으로 주입하고, 수소를 첨가하지 않고, 중합온도를 80℃로 하여 중합한 것 외에는, 실시예 16과 동일한 방법으로 에틸렌, 프로필렌 및 극성기 함유 단량체를 중합하였다.

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성을 표 10에 나타낸다.

상기에서 얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체 20중량%에 나일론 6(상대점도: 2.35dl/g) 80중량%를 첨가한 뒤, 이 혼합물을 직경이 20mm인 2축압출기를 이용하여 250℃에서 용융 혼련하여 열가소성 수지 조성물을 제조하였다. 열가소성 수지 조성물은 상술한 방법에 의해 내충격성 시험 및 인장 시험을 행하였다. 결과는 표 11에 나타낸다.

<표 10>

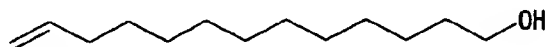
	구성 단위 (1) R ¹	구성 단위 (2) R ²	구성 단위 (3)			조성(몰비)	M _w	MER (g/10 분)	M _w /M _n	T _{0.5} $\frac{T_{0.5}}{T_{0.5} + T_{0.5}}$
			R ³	R ⁴	X					
실시에 13	H	에틸	C ₈ H ₁₈	—	-OH	88/11.5/0.5	110,000	4.2	2.8	0
실시에 14	H	에틸	C ₈ H ₁₆	—	-COOH	88/11.75/0.25	100,000	5.9	2.2	0
실시에 15	H	에틸	C ₈ H ₁₂	—	에폭시기	88/11.75/0.25	130,000	2.3	2.3	0.05
실시에 16	H	에틸	C ₈ H ₁₀	—	산무수물기	88/11.75/0.25	122,000	2.9	2.2	0.03
실시에 17	H	에틸	C ₈ H ₁₀	—	산무수물기	80/19.75/0.25	131,000	2.3	2.5	0.02

<표 11>

	특성 항목	특성 값	단위
실시예 13	교차 절단 잡착 시험	100/100	절단 갯수/ 절단 갯수
실시예 14	접착 강도(AI에 대한)	3.6	Kgf/15mm
실시예 15	IZ	490	J/m
	인장 강도	40	MPa
	판단점 신율	40	%
실시예 16	IZ	260	J/m
	인장 강도	45	MPa
	판단점 신율	120	%
실시예 17	IZ	265	J/m
	인장 강도	46	MPa
	판단점 신율	122	%

실시예 18

충분히 질소 치환한 1000mL의 글라스제 중합 반응기에, n-데칸 400mL을 넣은 다음, 질소를 20L/hr의 속도로 통과시키면서, 내용물을 130℃에서 10분간 유지하였다. 그 다음에, 트리이소부틸알루미늄 0.6mmol을 첨가하고, 하기 식으로 나타내는 델타12-트리데세놀(활성 알루미늄으로 건조한 뒤 진공증류시킨 것) 0.48mmol을 더 첨가하였다.



(델타 12-트리데세놀)

그 다음에, 메틸알루미늄산 1.100mmol을 더 첨가한 뒤, 질소 통과를 중지하고, 에틸렌을 12.5L/hr의 속도로 통과시켰다. 최종적으로 디메틸실릴렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 0.002mmol과 메틸알루미늄산 0.500mmol을 실온에서 10분간 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상압하에 130℃에서 1시간 동안 중합을 행한 후, 소량의 이소부틸알콜을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 그 다음에, 농축 염산 수용액 1mL를 함유하는 이소부틸알콜 용액 100mL를 첨가한 다음, 질소 분위기에서 75℃로 가열하였다. 얻어진 중합체 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 다음 80℃에서 12시간동안 진공건조하였다. 그 결과, 중합체 3.44g을 얻었다.

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성은 표 12에 나타낸다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체의 코팅 특성을 상술한 방법으로 평가하였다. 그 결과는 표 13에 나타낸다.

실시예 19

디메틸실릴렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 대신에 디메틸실릴렌(2-메틸-4-페난트릴-1-인데닐)지르코늄디클로라이드 0.00075mmol을 사용하고, 에틸렌 대신에 프로필렌을 통과시키면서 60℃에서 30분간 중합한 것 외에는 실시예 18과 동일한 방법으로 프로필렌과 극성기 함유 단량체를 공중합하였다.

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성은 표 12에 나타낸다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체의 코팅 특성을 상술한 방법으로 평가하였다. 그 결과는 표 13에 나타낸다.

실시예 20

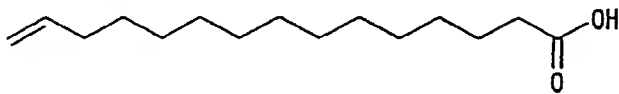
충분히 질소 치환한 2L 스테레스 스틸(SUS)제 오토클레이브에, 1-부텐 120g, 미쓰이 핵산 950mL 및 트리이소부틸알루미늄 1.50mmol을 넣은 다음, 상기 SUS 오토클레이브를 150℃까지 가열하고 메틸알루미늄산 1.140mmol을 첨가한 뒤, 상기 식으로 나타내는 델타12-트리데세놀(활성 알루미늄으로 건조한 뒤 진공 증류시킨 것) 1.350mmol을 더 첨가하였다. 온도를 150℃로 유지하면서, 오토클레이브를 에틸렌으로 가압하여 전체 압력이 30kg/cm²-G로 되도록 하였다. 별도로, 충분히 질소 치환한 20mL 글라스제 플라스크내에서, 디메틸실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 0.00075mmol과 메틸알루미늄산 0.4300mmol을 실온에서 10분간 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 질소와 함께 주입한 다음, 수소 600NmL를 더 주입하였다. 상기 주입 후 10분동안 오토클레이브의 온도를 150℃로 유지하고, 상기 주입 후 즉시 에틸렌으로 가압함으로써 내부 압력을 유지하였다. 그 다음, 소량의 이소부틸알콜을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 얻어진 중합 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 뒤, 80℃에서 12시간 동안 진공건조하였다. 그 결과, 중합체 10.40g을 얻었다. 중합 활성은 83kg/mmol·Zr·hr이었다.

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성은 표 12에 나타낸다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체의 코팅 특성을 상술한 방법으로 평가하였다. 그 결과는 표 13에 나타낸다.

실시예 21

델타12-트리데세놀 대신에 하기 식으로 나타내는 펜타데크-14-에논산을 사용한 것 외에는, 실시예 18과 동일한 방식으로 에틸렌과 극성기 함유 단량체를 공중합하였다.



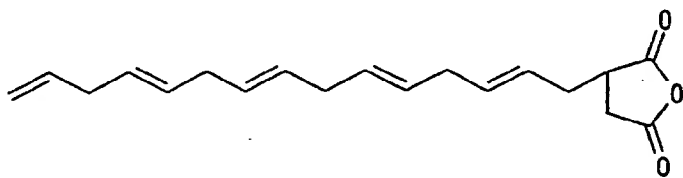
(펜타데크-14-엔논산)

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성을 표 12에 나타낸다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체의 점착 강도(AI에 대한)를 상술한 방법으로 평가하였다. 그 결과는 표 13에 나타낸다.

실시예 22

델타12-트리데세놀 대신에 하기 식으로 나타내는 펜타프로페닐 무수숙신산을 사용한 것 외에는, 실시예 19와 동일한 방식으로 프로필렌과 극성기 함유 단량체를 공중합하였다.



(펜타프로페닐 무수숙신산)

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성을 표 12에 나타낸다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체의 접착 강도(AI에 대한)를 상술한 방법으로 평가하였다. 그 결과는 표 13에 나타낸다.

<표 12>

	구성 단위 (1), (2) R^1	구성 단위 (3) R^3 R^4 X			조성 (몰비) (1) + (2) / (3)	Mw	MFR (g/10 분)	Mw/Mn	$T_{\alpha\beta}$ ($T_{\alpha\alpha}+T_{\alpha\beta}$)
실시에18	H	$C_{11}H_{22}$	—	-OH	99.5/0.5	70,000	2.5 *1	2.7	0
실시에19	메틸	$C_{11}H_{22}$	—	-OH	99.5/0.5	250,000	14.6 *2	2.3	0.16
실시에20	H, 에틸	$C_{11}H_{22}$	—	-OH	88/11.5/0.5	110,000	4.2 *1	2.8	0
실시에21	H	$C_{12}H_{24}$	—	-COOH	99.75/0.25	71,000	2.4 *1	2.5	0
실시에22	메틸	$C_{13}H_{18}$	—	산무수물기	99.75/0.25	249,000	14.7 *2	2.2	0.18

*1 측정 조건 : 190°C, 2.16 kg 하중

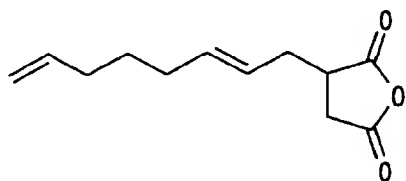
*2 측정 조건 : 230°C, 2.16 kg 하중

<표 13>

	평가 항목	특성 값	단위
실시에18	교차 절단 접착 시험	100/100	절단 갯수/ 절단 갯수
실시에19	교차 절단 접착 시험	100/100	절단 갯수/ 절단 갯수
실시에20	교차 절단 접착 시험	100/100	절단 갯수/ 절단 갯수
실시에21	접착 강도(AI에 대한)	3	Kgf/15mm
실시에22	접착 강도(AI에 대한)	3.5	Kgf/15mm

실시에 23

충분히 질소 치환한 1000ml의 글라스제 중합 반응기에, 톨루엔 400ml을 넣은 다음, 질소를 20l/hr의 속도로 통과시키면서, 내용물을 60℃에서 10분간 유지하였다. 그 다음에, 트리이소부틸알루미늄 0.6mmol을 첨가하고, 하기 식으로 나타내는 (2,7-옥타디엔-1-일) 무수숙신산 0.48mmol을 더 첨가하였다.



((2,7-옥타디엔-1-일)무수숙신산)

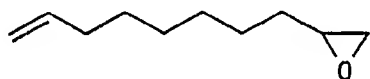
그 다음에, 메틸알루미늄 1.100mmol을 더 첨가한 뒤, 질소 통과를 중지하고, 프로필렌을 12.5l/hr의 속도로 통과시켰다. 최종적으로 디메틸실릴렌(2-메틸-4-페난트릴-1-인데닐)지르코늄디클로라이드 0.0075mmol과 메틸알루미늄 0.500 mmol을 실온에서 10분간 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상압 하에 60℃에서 30분간 중합을 행한 후, 소량의 이소부틸알콜을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 그 다음에, 농축 염산 수용액 1ml를 함유하는 이소부틸알콜 용액 100ml를 첨가한 다음, 질소 분위기에서 75℃로 가열하였다. 얻어진 중합체 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 다음 80℃에서 12시간동안 진공건조하였다. 그 결과, 중합체 1.75g을 얻었다.

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성은 표 14에 나타낸다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체의 점착 강도(AI에 대한)를 상술한 방법으로 평가하였다. 그 결과는 표 15에 나타낸다.

실시에 24

충분히 질소 치환한 1000ml의 글라스제 중합 반응기에, 톨루엔 400ml을 넣은 다음, 질소를 20l/hr의 속도로 통과시키면서, 내용물을 90℃에서 10분간 유지하였다. 그 다음에, 트리이소부틸알루미늄 0.6mmol을 첨가하고, 하기 식으로 나타내는 1,2-에폭시-9-데센(실리카 알루미나로 건조시킨 것) 0.48mmol을 더 첨가하였다.



(1,2-에폭시-9-데센)

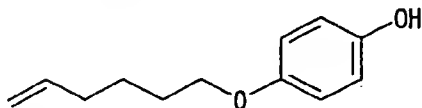
그 다음에, 메틸알루미늄 1.100mmol을 더 첨가한 뒤, 질소 통과를 중지하고, 에틸렌을 12.5l/hr의 속도로 통과시켰다. 최종적으로 디메틸실릴렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 0.002mmol과 메틸알루미늄 0.500 mmol을 실온에서 10분간 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상압 하에 90℃에서 1시간 동안 중합을 행한 후, 소량의 이소부틸알콜을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 그 다음에, 농축 염산 수용액 1ml를 함유하는 이소부틸알콜 용액 100ml를 첨가한 다음, 질소 분위기에서 75℃로 가열하였다. 얻어진 중합체 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 다음 80℃에서 12시간동안 진공건조하였다. 그 결과, 중합체 3.08g을 얻었다.

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성은 표 14에 나타낸다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체의 점착 강도(AI에 대한)를 상술한 방법으로 평가하였다. 그 결과는 표 15에 나타낸다.

실시에 25

1,2-에폭시-9-데센 대신에 하기식으로 나타내는 4-헥스-5-에닐옥시-페놀을 사용한 것 외에는, 실시예 24와 동일한 방법으로 에틸렌과 극성기 함유 단량체를 공중합하였다.



(4-헥스-5-에닐옥시-페놀)

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성을 표 14에 나타낸다.

상기의 열가소성 수지 조성물의 점착 강도(PET에 대한)를 상술한 방법으로 평가하였다. 결과는 표 15에 나타낸다.

<표 14>

	구성 단위 (1) R^1	구성 단위 (3) R^4 R^5 X			구성 단위 (1) / (3)	Mw	MFR (g/10 분)	Mw/Mn	T_{08} ($T_{0.01} - T_{0.05}$)
실시에 23	메틸	C_6H_{10}	—	산무수물	99.75 / 0.25	250,000	14.6 *1	0.23	0.13
실시에 24	H	C_6H_{12}	—	에폭시	99.75 / 0.25	68,000	2.8 *2	0.25	0
실시에 25	H	C_4H_8	0	페놀	99.5 / 0.5	70,000	2.5 *2	0.25	0

*1 측정 조건 : 230°C, 2.16 kg 하중

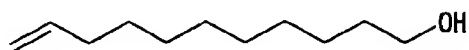
*2 측정 조건 : 190°C, 2.16 kg 하중

<표 15>

	평가 항목	특성 값	단위
실시에 23	접착 강도 (AI에 대한)	3.6	Kgf/15mm
실시에 24	접착 강도 (PET에 대한)	기재가 파괴됨	Kgf/15mm
실시에 25	접착 강도 (PET에 대한)	3	Kgf/15mm

실시에 26

충분히 질소 치환한 1000ml의 글라스제 중합 반응기에, 톨루엔 400ml을 넣은 다음, 질소를 20l/hr의 속도로 통과시키면서, 내용물을 0℃에서 10분간 유지하였다. 그 다음에, 트리이소부틸알루미늄 0.6mmol을 첨가하고, 하기 식으로 나타내는 운데센-1-올 0.48mmol을 더 첨가하였다.



(운데센-1-올)

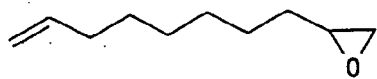
그 다음에, 메틸알루미늄옥산 1.100mmol을 더 첨가한 뒤, 질소 통과를 중지하고, 12.5l/hr의 속도로 1-부텐을 통과시켰다. 최종적으로 디메틸실릴렌(2-메틸-4-페난트릴-1-인데닐)지르코늄디클로라이드 0.002mmol과 메틸알루미늄옥산 0.500 mmol을 실온에서 10분간 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상압 하에 0℃에서 60분간 중합을 행한 후, 소량의 이소부틸알콜을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 그 다음에, 농축 염산 수용액 1ml를 함유하는 이소부틸알콜 용액 100ml를 첨가한 다음, 질소 분위기에서 75℃로 가열하였다. 얻어진 중합체 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 다음 80℃에서 12시간동안 진공건조하였다. 그 결과, 중합체 0.25g을 얻었다.

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성은 표 16에 나타낸다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체의 코팅 특성을 상술한 방법으로 평가하였다. 그 결과는 표 17에 나타낸다.

실시에 27

운데센-1-올 대신에 하기 식으로 나타내는 1,2-에폭시-9-데센을 사용한 것 외에는, 실시예 26와 동일한 방법으로 1-부텐과 극성기 함유 단량체를 중합하였다.



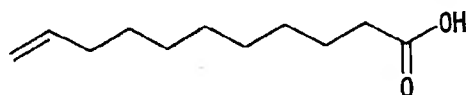
(1,2-에폭시-9-데센)

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성을 표 16에 나타낸다.

상기의 열가소성 수지 조성물의 접착 강도(PET에 대한)를 상술한 방법으로 평가하였다. 결과는 표 17에 나타낸다.

실시에 28

운데센-1-올 대신에 하기 식으로 나타내는 운데실렌산 1.35mmol을 사용하고, 트리이소부틸알루미늄을 1.5mmol 사용한 것 외에는, 실시예 26와 동일한 방법으로 1-부텐과 극성기 함유 단량체를 중합하였다.



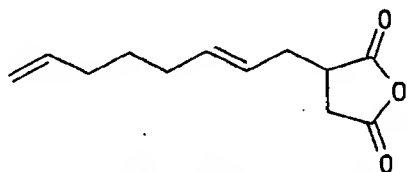
(운데실렌산)

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성을 표 16에 나타낸다.

상기의 극성기 함유 올레핀 공중합체의 접착 강도(Al에 대한)를 상술한 방법으로 평가하였다. 결과는 표 17에 나타낸다.

실시에 29

운데센-1-올 대신에 하기 식으로 나타내는 (2,7-옥타디엔-1-일) 무수숙신산을 사용한 것 외에는, 실시예 26와 동일한 방법으로 1-부텐과 극성기 함유 단량체를 중합하였다.



((2,7-옥타디엔-1-일)무수숙신산)

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성을 표 16에 나타낸다.

상기의 극성기 함유 올레핀 공중합체의 접착 강도(Al에 대한)를 상술한 방법으로 평가하였다. 결과는 표 17에 나타낸다.

<표 16>

	구성 단위 (1) R ¹	구성 단위 (3)			조성(몰비) (1)/(3)	Mw	MFR *1 (g/10 min)	Mw/Mn	Tdφ (Tdφ+Tdφ)	결정화도 (%)
		R ³	R ⁴	X						
실시에26	에틸	C ₉ H ₁₈	—	-OH	99.5 / 0.5	770,000	2.60	2.2	0	46
실시에27	에틸	C ₆ H ₁₂	—	에폭시기	99.75/0.25	720,000	2.72	2.3	0	48
실시에28	에틸	C ₈ H ₁₆	—	-COOH	99.75/0.25	680,000	3.10	2.3	0.01	48
실시에29	에틸	C ₆ H ₁₀	—	산무수물기	99.75/0.25	710,000	2.81	2.5	0	47

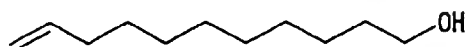
*1 측정 조건 : 190°C, 2.16 kg 하중

<표 17>

	평가 항목	특성 값	단위
실시에26	교차 절단 접착 시험	100/100	절단 갯수/ 절단 갯수
실시에27	접착 강도(PET에 대한)	23°C 기재가 파괴됨	—
		80°C 기재가 파괴됨	—
실시에28	접착 강도(Al에 대한)	23°C 2.8	Kgf/15mm
		80°C 2.8	Kgf/15mm
실시에29	접착 강도(Al에 대한)	23°C 3.5	Kgf/15mm
		80°C 3.5	Kgf/15mm

실시에 30

충분히 질소 치환한 300mL의 글라스제 중합 반응기에, 1-옥텐 40mL을 넣은 다음, 질소를 20L/hr의 속도로 통과시키면서, 내용물을 60°C에서 10분간 유지하였다. 그 다음에, 트리아소부틸알루미늄 0.6mmol을 첨가하고, 하기 식으로 나타내는 운데센-1-올 0.48mmol을 더 첨가하였다.



(운데센-1-올)

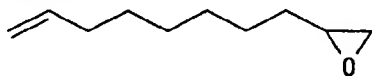
그 다음에, 메틸알루미늄 1.100mmol과 1-옥텐 40mL을 더 첨가하였다. 최종적으로 디메틸실릴렌(2-메틸-4-페난트릴-1-인데닐)지르코늄디클로라이드 0.002mmol과 메틸알루미늄 0.500mmol을 실온에서 10분간 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상압 하에 20°C에서 60분간 중합을 행한 후, 소량의 이소부틸알콜을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 그 다음에, 농축 염산 수용액 1mL를 함유하는 이소부틸알콜 용액 100mL를 첨가한 다음, 질소 분위기에서 75°C로 가열하였다. 얻어진 중합체 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 다음 80°C에서 12시간동안 진공건조하였다. 그 결과, 중합체 0.25g을 얻었다.

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성은 표 18에 나타낸다.

상기 극성기 함유 올레핀 공중합체의 코팅 특성을 상술한 방법으로 평가하였다. 그 결과는 표 19에 나타낸다.

실시에 31

운데센-1-올 대신에 하기식으로 나타내는 1,2-에폭시-9-데센을 사용한 것 외에는, 실시예 30와 동일한 방법으로 1-옥텐과 극성기 함유 단량체를 중합하였다.



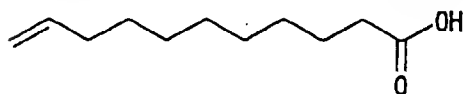
(1,2-에폭시-9-데센)

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성을 표 18에 나타낸다.

상기의 극성기 함유 올레핀 공중합체를 상술한 방법에 따라 내충격성 시험과 인장 시험을 행하였다. 결과는 표 19에 나타낸다.

실시에 32

운데센-1-올 대신에 하기식으로 나타내는 운데실렌산 1.35mmol을 사용하고 트리이소부틸알루미늄을 1.5mmol 사용한 것 외에는, 실시예 30와 동일한 방법으로 1-옥텐과 극성기 함유 단량체를 중합하였다.



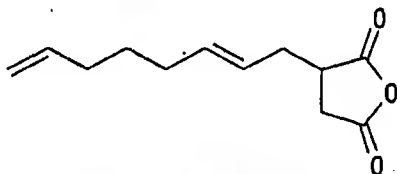
(운데실렌산)

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성을 표 18에 나타낸다.

상기의 극성기 함유 올레핀 공중합체를 상술한 방법에 따라 내충격성 시험 및 인장 시험을 행하였다. 결과는 표 19에 나타낸다.

실시에 33

운데센-1-올 대신에 하기식으로 나타내는 (2,7-옥타디엔-1-일) 무수숙신산을 사용한 것 외에는, 실시예 30와 동일한 방법으로 1-옥텐과 극성기 함유 단량체를 중합하였다.



((2,7-옥타디엔-1-일)무수숙신산)

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성을 표 18에 나타낸다.

상기의 극성기 함유 올레핀 공중합체를 상술한 방법에 따라 내충격성 시험 및 인장 시험을 행하였다. 결과는 표 19에 나타낸다.

<표 18>

	구성 단위 (1) R ¹	구성 단위 (3) R ³ R ⁴ X				조성(올비) (1)／(3)	[η] (dl/g)	MFR *1 (g/10 min)	Mw/Mn	Tdφ (Tdα+Tdβ)	(%)
		R ³	R ⁴	X							
실시에30	헵틸	C ₈ H ₁₈	—	OH	99.5 / 0.5	2.5	70.00	2.3	0.12	0	
실시에31	헵틸	C ₈ H ₁₆	—	에폭시기	99.75/0.25	2.4	67.05	2.2	0.15	0	
실시에32	헵틸	C ₈ H ₁₂	—	COOH	99.75/0.25	2.3	62.13	2.4	0.10	0	
실시에33	헵틸	C ₈ H ₁₀	—	산무수물기	99.75/0.25	2.5	70.00	2.2	0.05	0	

*1 측정 조건 : 190°C, 2.16 kg

<표 19>

	평가 항목	특성 값	단위
실시에30	교차절단 접착 시험	100/100	절단 갯수/ 절단 갯수
실시에31	IZ	260	J/m
	인장 강도	42	MPa
	파단점 신율	125	%
실시에32	IZ	505	J/m
	인장 강도	35	MPa
	파단점 신율	42	%
실시에33	접착 강도(AI에 대한)	2	Kgf/15mm

하기 실시에 34~39에서, 시험편의 제조와 기계적 특성의 측정은 다음과 같이 행하였다.

시험편 제조

상기 실시에에서 얻어진 그래프트 공중합체를, 55-톤 사출 성형기(Toshiba Machine Co. Ltd제 IS55EPN)에 의해 실린더 온도를 200℃로 하고 금형 온도를 40℃로 하여 성형하였다.

하기 실시에 34~39에서, 굴곡율, 록크웰 경도 및 연필 경도의 측정, 및 $^1\text{H-NMR}$ 에 의한 (4)/(5)의 계산을 다음과 같이 행하였다.

굴곡 탄성율

굴곡 탄성율은 ASTM C790에 따라, 두께가 1/8인치인 시험편을 사용하여, 스팬(span)사이를 51mm로 하고 굴곡 속도를 20mm/분으로 하는 조건하에서 측정하였다.

록크웰 경도(HR)

록크웰 경도는 ASTM D785에 따라, 2mm(두께)×120mm(길이)×130mm(폭)의 사각 판을 사용하여 측정하였다.

연필 경도

연필 경도는 JIS K5401에 따라, 두께가 1/8인치인 시험편을 사용하여 온도 23℃의 조건하에서 측정하였다.

¹H-NMR 에 의한 (4)/(5)의 계산

장치 : JOEL GFX400형 핵자기 공명 장치

관측 핵 : ¹H

관측 주파수 : 400MHz

펄스 폭 : 45°

반복 시간 : 5.0초

적분회수(number of intergration times) : 8000

측정 온도 : 115℃

측정 용매 : 오르토디클로로벤젠

측정 : 상기의 얻어진 중합체 25~40mg을 오르토디클로로벤젠에 용해한 다음, 상기 측정 조건하에서 NMR을 측정하였다.

실시에 34

충분히 질소 치환한 1000ml의 글라스제 중합 반응기에, 톨루엔 400ml을 넣은 다음, 질소를 20ℓ/hr의 속도로 통과시키면서, 내용물을 90℃에서 10분간 유지하였다. 그 다음에, 트리이소부틸알루미늄 2.0mmol을 첨가하고, 하기 식으로 나타내는 운데센-1-올(활성 알루미늄으로 건조한 뒤 진공증류시킨 것) 1.88mmol을 더 첨가하였다.



(운데센-1-올)

그 다음에, 메틸알루미늄 1.100mmol을 더 첨가한 뒤, 질소 통과를 중지하고, 5ℓ/hr의 속도로 에틸렌을 통과시켰다. 최종적으로 디메틸실릴렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 0.008mmol과 메틸알루미늄 2.00mmol을 실온에서 10분간 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상압 하에 90℃에서 1시간 중합을 행한 후, 소량의 이소부틸알루미늄을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 그 다음에, 농축 염산 수용액 1ml를 함유하는 이소부틸알콜 용액 100ml를 첨가한 다음, 질소 분위기에서 75℃로 가열하였다. 얻어진 중합체 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 다음 80℃에서 12시간동안 진공건조하였다. 그 결과, 에틸렌/축쇄 단량체 몰비가 99.2/0.8인 중합체 12.21g을 얻었다.

온도측정 튜브, 압력계, 교반기 및 알킬렌옥사이드 주입관이 장착되어 있는 1500ml 오토클레이브에, 에틸렌/축쇄 단량체 공중합체(에틸렌/축쇄 단량체 =99.2/0.8) 12.0g, EP0791600, p32에 기재된 것과 동일한 방법으로 합성한 테트라키스[트리스(디메틸아미노)-포스포라닐리덴아미노]포스포늄 하이드록사이드([Me₂N)₃P=N]₄P⁺OH⁻) 31.0mg 및 테트라린 800g을 주입하였다. 상기 내용물들을 125℃로 가열한 다음, 압력을 0.9MPa(절대 압)로 유지하기 위해 에틸렌옥사이드 3.14g을 간헐적으로 주입하면서 12시간 동안 같은 온도에서 반응시켰다. 이어서, 오토클레이브에 남아있는 미반응 에틸렌옥사이드를 강압하에 동일 온도에서 증류하여 제거한 다음, 내용물을 실온까지 냉각한 뒤 800ml의 메탄올에 주입하였다. 석출된 백색 고체를 여과하여 분리한 뒤, 이 고체에 20ml의 메탄올을 더 첨가하여, 30분 동안 가열환류한다. 혼합물을 열 여과하고 그 결과 얻어진 고체는 강압하에 60℃에서 건조하여 하이드록시기 한개당 에틸렌옥사이드 단위 13개가 그래프트 중합된 그래프트 공중합체 10.1g을 얻었다.

얻어진 극성기 함유 분기상 올레핀 공중합체의 특성은 표 20에 나타낸다.

또한, 상기 극성기 함유 분기상 올레핀 공중합체로부터 얻어진 필름의 방당성을 상술한 방법으로 평가하였다. 결과는 표 21에 나타낸다.

¹H-NMR에 의해 측정된 상기 중합체의 (4)/(5)비는 100/0이었다.

실시에 35

충분히 질소 치환한 1000ml의 글라스제 중합 반응기에, 톨루엔 400ml을 넣은 다음, 질소를 20ℓ/hr의 속도로 통과시키면서, 내용물을 90℃에서 10분간 유지하였다. 그 다음에, 트리이소부틸알루미늄 1.08mmol을 첨가하고, 하기 식으로 나타내는 운데센-1-올(활성 알루미늄으로 건조한 뒤 진공증류시킨 것) 0.90mmol을 더 첨가하였다. 메틸알루미늄 1.100mmol을 더 첨가한 뒤, 질소 통과를 중지하고, 에틸렌을 100ℓ/hr의 속도로 통과시켰다. 최종적으로 디메틸실릴렌(2,7-디메틸-4,5-(2-메틸-벤조)-1-인데닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 0.008mmol과 메틸알루미늄 2.00mmol을 실온에서 10분간 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상압 하에 90℃에서 1시간 중합을 행한 후, 소량의 이소부틸알콜을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 그 다음에, 농축 염산 수용액 1ml를 함유하는 이소부틸알콜 용액 100ml를 첨가한 다음, 질소 분위기에서 75℃로 가열하였다. 얻어진 중합체 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 다음 80℃에서 12시간동안 진공건조하였다. 그 결과, 에틸렌/축쇄 단량체 몰비가 99.75/0.25인 중합체 14.83g을 얻었다.

그 다음, 상기에서 얻어진 중합체 12.0g과 에틸렌 옥사이드 15.1g을 사용한 것 외에는 실시예 34와 동일한 방법으로 중합을 행하였다. 그 결과, 하이드록시기 한개 당 65개의 에틸렌옥사이드 단위가 그래프트 중합된 그래프트 공중합체 11.8g을 얻었다.

얻어진 극성기 함유 분기상 올레핀 공중합체의 특성은 표 20에 나타낸다.

또한, 상기 극성기 함유 분기상 올레핀 공중합체로부터 얻어진 필름의 방당성을 상술한 방법으로 평가하였다. 그 결과는 표 21에 나타낸다.

실시예 36

에틸렌옥사이드 대신에 프로필렌옥사이드 5.0g을 사용한 것 외에는 실시예 34의 공정을 반복하였다. 그 결과, 하이드록시기 한개 당 10개의 프로필렌옥사이드 단위가 그래프트 중합된 그래프트 공중합체 10.3g을 얻었다.

얻어진 극성기 함유 분기상 올레핀 공중합체의 특성을 표 20에 나타낸다.

또한, 상기 극성기 함유 분기상 올레핀 공중합체로부터 얻어진 필름의 방당성을 상술한 방법으로 평가하였다. 그 결과는 표 21에 나타낸다. ¹H-NMR에 의해 측정된 상기 중합체의 (4)/(5) 비는 99/1이었다.

실시예 37

실시예 35에서 제조한 에틸렌/축쇄 단량체 중합체(에틸렌/축쇄 단량체=99.75/0.25몰)를 사용하여, 3.1g의 에틸렌옥사이드를 간헐적으로 주입하면서 중합을 행하였다. 그 결과, 하이드록시기 1개당 약 13개의 에틸렌 옥사이드 단위가 그래프트 중합된 그래프트 공중합체 11.8g을 얻었다.

얻어진 극성기 함유 분기상 올레핀 공중합체의 특성을 표 20에 나타낸다.

또한, 상기 극성기 함유 분기상 올레핀 공중합체로부터 얻어진 필름의 방당성을 상술한 방법으로 평가하였다. 그 결과는 표 21에 나타낸다.

실시예 38

출발물질에 α -하이드록시이소프로필페닐케톤 7.75g을 더 첨가하고, 압력을 0.9MPa에서 0.2MPa로 변경하고, 에틸렌옥사이드 대신에 메틸메타크릴레이트 5.8g을 사용하고, 메탄올 대신에 테트라하이드로퓨란을 사용한 것 외에는 실시예 34의 공정을 반복하였다. 그 결과, 하이드록시기 한개당 약 20개의 메틸메타크릴레이트 단위가 그래프트 중합된 그래프트 공중합체 11.3g을 얻었다.

얻어진 극성기 함유 분기상 올레핀 공중합체의 특성은 표 20에 나타낸다.

또한, 극성기 함유 분기상 올레핀 공중합체의 기계적 특성은 상술한 방법으로 평가하였다. 그 결과는 표 21에 나타낸다.

실시예 39

충분히 질소 치환한 2ℓ 스테레스 스틸(SUS)제 오토클레이브에, 1-옥텐 105g, 미쓰이 핵산 895mℓ 및 트리이소부틸알루미늄 1.50mmol을 넣은 다음, 상기 SUS 오토클레이브를 150℃까지 가열하고 메틸알루미늄산 1.140mmol을 첨가한 뒤, 온데센-1-올(활성 알루미늄으로 건조한 뒤 진공 증류시킨 것) 1.350mmol을 더 첨가하였다. 온도를 150℃로 유지하면서, 오토클레이브를 에틸렌으로 가압하여 전체 압력이 30kg/cm²-G로 되도록 하였다. 별도로, 충분히 질소 치환한 20mℓ 글라스제 플라스크내에서, 디메틸실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 0.00075mmol과 메틸알루미늄산 0.4300mmol을 실온에서 10분간 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 질소와 함께 주입한 다음, 수소 600Nmmℓ를 더 주입하였다. 상기 주입 후 10분동안 오토클레이브의 온도를 150℃로 유지하고, 상기 주입 후 즉시 에틸렌으로 가압함으로써 내부 압력을 유지하였다. 그 다음, 소량의 이소부틸알콜을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 얻어진 중합 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 뒤, 80℃에서 12시간 동안 진공건조하였다. 그 결과, 중합체 8.45g을 얻었다.

이 중합체 8g을 사용하여, 실시예 34와 마찬가지로 에틸렌옥사이드 3.1g을 간헐적으로 주입하면서 중합을 행하였다. 그 결과, 하이드록시기 한개 당 13개의 에틸렌 옥사이드 단위가 그래프트 중합된 그래프트 공중합체 11.8g을 얻었다.

얻어진 극성기 함유 분기상 올레핀 공중합체의 특성은 표 20에 나타낸다.

또한, 상기 극성기 함유 분기상 올레핀 공중합체의 수분산성을 상술한 방법으로 평가하였다. 그 결과는 표 21에 나타낸다.

<표 20>

	구성 단위 (1)		구성 단위 (4)				조성(몰비) (1)/(4)+(5)	Mw	Mw/Mn	T ₀₆ (T _{06T} +T _{06B})
	R ¹	R ⁵	R ⁶	Z	P	구조				
실시예34	H	C ₉ H ₁₈	—	~(CH ₂ CH ₂ O) ₁₃ -H	1	①	99.2 / 0.8	70,000	2.8	0
실시예35	H	C ₉ H ₁₈	—	~(CH ₂ CH ₂ O) ₆₅ -H	1	①	99.75 / 0.25	70,000	2.6	0
실시예36	H	C ₉ H ₁₈	—	~(CH ₂ CH(CH ₃)O) ₁₃ -H	1	②	99.2 / 0.8	65,000	2.5	0
실시예37	H	C ₈ H ₁₀	—	~(CH ₂ CH ₂ O) ₁₃ -H	2	③	99.75 / 0.25	70,000	2.3	0
실시예38	CH ₃	C ₉ H ₁₈	—	~(CH ₂ CH(COOCH ₃)) ₂₀ -H	1	④	99.2 / 0.8	250,000	2.7	0.08
실시예39	H, C ₆ H ₁₃	C ₉ H ₁₈	—	~(CH ₂ CH ₂ O) ₁₃ -H	1	①	89.5 / 10 / 0.5 *1	130,000	2.5	0.12

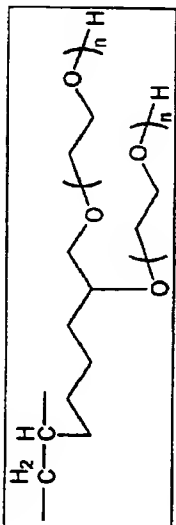
①



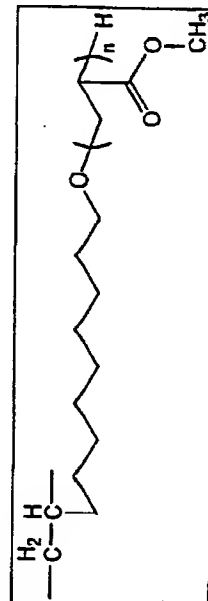
②



③



④

*1 H/C₆H₁₃ / (4) + (5) 의 몰비

<표 21>

	평가 항목	특성 값	단위
실시에34	방담 특성 (눈으로 관찰)	AA	—
실시에35	방담 특성 (눈으로 관찰)	AA	—
실시에36	방담 특성 (눈으로 관찰)	AA	—
실시에37	방담 특성 (눈으로 관찰)	AA	—
실시에38	FM	2500	MPa
	록크웰 경도	115	
	연필 경도	2H	
	HDT	130	°C
실시에39	분산 입자 직경	0.4	μm
	분산 안정성		

실시에 40

충분히 질소 치환한 500ml의 글라스제 중합 반응기에, 톨루엔 400ml을 넣은 다음, 질소를 20l/hr의 속도로 통과시키면서, 내용물을 75℃에서 10분간 유지하였다. 그 다음에, 메틸알루미늄옥산 0.8000mmol을 첨가하고, 운데센-1-올(실리카 알루미늄으로 건조한 뒤 진공증류시킨 것) 0.1000mmol을 더 첨가하였다. 그 다음, 질소 통과를 중지하고, 에틸렌을 100l/hr의 속도로 통과시켰다.

최종적으로, 이소프로필리덴(시클로펜타디에닐)(2,7-디-*t*-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 0.008mmol을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상압 하에 75℃에서 15분간 중합을 행한 후, 소량의 이소부틸알콜을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 얻어진 중합체 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 다음 80℃에서 12시간동안 진공건조하였다. 그 결과, 중합체를 0.90g 얻었다. 중합활성은 4.5kg/mmol·Zr·hr 이었고, 중합체의 용융점은 129.0℃였다.

실시예 41

충분히 질소 치환한 500mL의 글라스제 중합 반응기에, 톨루엔 400mL을 넣은 다음, 질소를 20L/hr의 속도로 통과시키면서, 내용물을 75℃에서 10분간 유지하였다. 그 다음에, 메틸알루미늄복산 1.1000mmol을 첨가하고, 운데센-1-올(실리카 알루미늄으로 건조한 뒤 진공증류시킨 것) 0.15mmol을 더 첨가하였다. 그 다음, 질소 통과를 중지하고, 100L/hr의 속도로 에틸렌을 통과시켰다.

최종적으로, 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)-(플루오레닐)지르코늄디클로라이드 0.0160mmol과 메틸알루미늄복산 1.1000mmol을 실온에서 10분 동안 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상압 하에 75℃에서 30분간 중합을 행한 후, 소량의 이소부틸알루미늄을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 얻어진 중합체 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 다음 80℃에서 12시간동안 진공건조하였다. 그 결과, 중합체를 6.67g 얻었다. 중합활성은 0.83kg/mmol·Zr·hr 이었고, 중합체의 $[\eta]$ 은 3.82dl/g이었다.

실시예 42

충분히 질소 치환한 500mL의 글라스제 중합 반응기에, 톨루엔 400mL을 넣은 다음, 질소를 20L/hr의 속도로 통과시키면서, 내용물을 75℃에서 10분간 유지하였다. 그 다음에, 메틸알루미늄복산 1.1000mmol을 첨가하고, 운데센-1-올(실리카 알루미늄으로 건조한 뒤 진공증류시킨 것) 0.20mmol을 더 첨가하였다. 그 다음, 질소 통과를 중지하고, 에틸렌을 100L/hr의 속도로 통과시켰다.

최종적으로, (tert-부틸아미도)디메틸-(테트라메틸시클로펜타디에닐)살란티타늄디클로라이드 0.0160mmol과 메틸알루미늄복산 1.1000mmol을 실온에서 10분 동안 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상압 하에 75℃에서 1시간동안 중합을 행한 후, 소량의 이소부틸알루미늄을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 얻어진 중합체 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 다음 80℃에서 12시간동안 진공건조하였다. 그 결과, 중합체를 2.54g 얻었다. 중합활성은 0.03kg/mmol·Zr·hr 이었고, 중합체의 $[\eta]$ 은 3.55dl/g이었다. 중합체의 용융점은 129℃였고, $^1\text{H-NMR}$ 로 측정한 상기 중합체의 극성기 도입비는 0.25%였다.

실시예 43

충분히 질소 치환한 500mL의 글라스제 중합 반응기에, 톨루엔 400mL을 넣은 다음, 질소를 20L/hr의 속도로 통과시키면서, 내용물을 75℃에서 10분간 유지하였다. 그 다음에, 메틸알루미늄복산 1.1400mmol을 첨가하고, 운데센-1-올(실리카 알루미늄으로 건조한 뒤 진공증류시킨 것) 0.20mmol을 더 첨가하였다. 그 다음, 질소 통과를 중지하고, 에틸렌을 100L/hr의 속도로 통과시켰다.

최종적으로, 디메틸실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 0.0008mmol과 메틸알루미늄복산 0.4300mmol을 실온에서 10분 동안 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상압 하에 75℃에서 5분간 중합을 행한 후, 소량의 이소부틸알루미늄을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 얻어진 중합체 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 다음 80℃에서 12시간동안 진공건조하였다. 그 결과, 중합체를 3.23g 얻었다. 중합활성은 48.45kg/mmol·Zr·hr 이었고, 중합체의 $[\eta]$ 은 9.37dl/g이었다.

실시예 44

충분히 질소 치환한 500mL의 글라스제 중합 반응기에, 톨루엔 400mL을 넣은 다음, 질소를 20L/hr의 속도로 통과시키면서, 내용물을 75℃에서 10분간 유지하였다. 그 다음에, 메틸알루미늄복산 1.1400mmol을 첨가하고, 운데센-1-올(실리카 알루미늄으로 건조한 뒤 진공증류시킨 것) 0.30mmol을 더 첨가하였다. 그 다음, 질소 통과를 중지하고, 에틸렌을 100L/hr의 속도로 통과시켰다.

최종적으로, 디메틸실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 0.0016mmol과 메틸알루미늄복산 0.4300mmol을 실온에서 10분 동안 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상압 하에 75℃에서 5분간 중합을 행한 후, 소량의 이소부틸알루미늄을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 얻어진 중합체 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 다음 80℃에서 12시간동안 진공건조하였다. 그 결과, 중합체를 2.46g 얻었다. 중합활성은 18.45kg/mmol·Zr·hr 이었고, 중합체의 $[\eta]$ 은 7.89dl/g이었다.

실시예 45

충분히 질소 치환한 500mL의 글라스제 중합 반응기에, 톨루엔 400mL을 넣은 다음, 질소를 20L/hr의 속도로 통과시키면서, 내용물을 75℃에서 10분간 유지하였다. 그 다음에, 상온에서 10분간 전처리한 트리메틸알루미늄 0.480mmol과 운데센-1-올(실리카 알루미늄으로 건조한 뒤 진공증류시킨 것) 0.480mmol의 톨루엔 용액을 첨가한 뒤, 메틸알루미늄복산 1.1400mmol을 더 첨가하였다. 그 다음, 질소 통과를 중지하고, 에틸렌을 100L/hr의 속도로 통과시켰다.

최종적으로, 디메틸실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 0.0020mmol과 메틸알루미늄복산 0.4300mmol을 실온에서 10분 동안 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상압 하에 75℃에서 2분간 중합을 행한 후, 소량의 이소부틸알루미늄을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 얻어진 중합체 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 다음 80℃에서 12시간동안 진공건조하였다. 그 결과, 중합체를 3.63g 얻었다. 중합활성은 36.3kg/mmol·Zr·hr 이었고, 중합체의 $[\eta]$ 은 4.97dl/g이었다.

실시예 46

충분히 질소 치환한 500mL의 글라스제 중합 반응기에, 톨루엔 400mL을 넣은 다음, 질소를 20L/hr의 속도로 통과시키면서, 내용물을 75℃에서 10분간 유지하였다. 그 다음에, 트리이소부틸알루미늄 0.480mmol을 첨가하고, 운데센-1-올(실리카 알루미늄으로 건조한 뒤 진공증류시킨 것) 0.480mmol을 더 첨가하였다. 3분간 교반한 후에, 메틸알루미늄복산 1.1400mmol을 첨가한 뒤, 질소 통과를 중지하고, 에틸렌을 100L/hr의 속도로 통과시켰다.

최종적으로, 디메틸실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 0.0017mmol과 메틸알루미늄복산 0.4300mmol을 실온에서 10분 동안 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상압 하에 75℃에서 2.5분간 중합을 행한 후, 소량의 이소부틸알루미늄을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 얻어진 중합체 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 다음 80℃에서 12시간동안 진공건조하였다. 그 결과, 중합체를 3.00g 얻었다. 중합활성은 42.3kg/mmol·Zr·hr 이었다.

실시예 47

충분히 질소 치환한 500ml의 글라스제 중합 반응기에, 톨루엔 400ml을 넣은 다음, 질소를 20l/hr의 속도로 통과시키면서, 내용물을 75℃에서 10분간 유지하였다. 그 다음에, 트리부틸알루미늄 0.750mmol을 첨가하고, 운데센-1-올(실리카 알루미나로 건조한 뒤 진공증류시킨 것) 0.48mmol을 더 첨가하였다. 3분간 교반한 후에, 메틸알루미늄옥산 1.1400mmol을 첨가한 다음, 질소 통과를 중지하고, 에틸렌을 100l/hr의 속도로 통과시켰다.

최종적으로, 디메틸실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 0.0017mmol와 메틸알루미늄옥산 0.4300mmol을 실온에서 10분 동안 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상압 하에 75℃에서 2.5분간 중합을 행한 후, 소량의 이소부틸알콜을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 얻어진 중합체 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 다음 80℃에서 12시간동안 진공건조하였다. 그 결과, 중합체를 4.50g 얻었다. 중합활성은 63.5kg/mmol·Zr·hr 이었다.

실시예 48

충분히 질소 치환한 500ml의 글라스제 중합 반응기에, 톨루엔 400ml을 넣은 다음, 질소를 20l/hr의 속도로 통과시키면서, 내용물을 75℃에서 10분간 유지하였다. 그 다음에, 트리이소부틸알루미늄 0.480mmol을 첨가하고, 데센-1-아인(실리카 알루미나로 건조한 뒤 진공증류시킨 것) 0.480mmol을 더 첨가하였다. 3분동안 교반한 후에, 메틸알루미늄옥산 1.1400mmol을 첨가한 뒤, 질소 통과를 중지하고, 에틸렌을 100l/hr의 속도로 통과시켰다.

최종적으로, 디메틸실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 0.0017mmol와 메틸알루미늄옥산 0.4300mmol을 실온에서 10분 동안 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상압 하에 75℃에서 2.5분간 중합을 행한 후, 소량의 이소부틸알콜을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 얻어진 중합체 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 다음 80℃에서 12시간동안 진공건조하였다. 그 결과, 중합체를 0.80g 얻었다. 중합활성은 11.3kg/mmol·Zr·hr 이었다.

실시예 49~58

올레핀과 극성기 함유 단량체의 종류와 양, 트리알킬알루미늄 화합물의 종류와 양, 및 중합 온도와 중합 시간을 표 22에 나타내는 바와 같이 변경한 것 외에는, 실시예 40과 동일한 조건 하에서, 극성기 함유 올레핀 공중합체를 제조하였다. 그 결과를 표 22에 나타낸다.

<표 22>

실시예	메탈로센 *1 (μmol)	단량체		공단량체		MAO (mmol)	알킬알루미늄		온도 ($^{\circ}\text{C}$)	시간 (분)	수율 (g)	[η] (dL/g)	공단량체 (몰%)	중합 활성 *2
		종류	주입 속도 (mmol)	종류	양 (mmol)		종류	양 (mmol)						
49	25	에틸렌	2	알릴알콜	40	1.57	TEA	48	50	105	5.05	0.41	0.33	0.12
50	25	에틸렌	2	알릴알콜	40	1.57	TIBA	48	50	25	0.95	1.55	1.20	0.09
51	25	에틸렌	2	알릴아민	40	1.57	TEA	48	50	75	1.52	1.68	0.47	0.05
52	25	에틸렌	2	알릴아민	40	1.57	TIBA	48	50	75	1.26	1.96	0.22	0.04
53	2.5	에틸렌	50	운데센-1-올	40	1.57	TEA	48	80	5	5.25	0.54	6.56	22.5
54	25	에틸렌	50	노르보르넨 메탄올	40	1.57	TEA	48	50	8	6.25	0.55	0.53	1.50
55	25	에틸렌	20	노르보르넨 메틸아민	40	1.57	TEA	48	50	8	3.27	0.55	0.10	0.98
56	25	에틸렌	50	테트라시클로 도데센메탄올	40	1.57	TEA	48	50	8	5.10	0.62	5.13	1.37
57	25	에틸렌	20	테트라시클로 도데센메탄올	40	1.57	TEA	48	50	8	3.91	0.58	0.11	1.05
58	25	프로필렌	100	운데센-1-올	4	1.57	TEA	4.8	50	15	2.20	0.68	0.93	0.88

*1: 디메틸실릴렌(2-에틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄 디클로라이드

*2: 단위 : $\text{kg}/\text{mmol-Zr}\cdot\text{hr}$

6 MAO: 메틸알루미늄옥산, TEA: 트리에틸알루미늄, TIBA: 트리에틸알루미늄

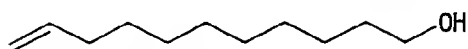
비교예 3

충분히 질소 치환한 500ml의 글라스제 중합 반응기에, 톨루엔 400ml을 넣은 다음, 질소를 20l/hr의 속도로 통과시키면서, 내용물을 75℃에서 10분간 유지하였다. 그 다음에, 에틸알루미늄세스키클로라이드 0.480mmol을 첨가하고, 데센-1-아민(실리카 알루미나로 건조한 뒤 진공증류시킨 것) 0.480mmol을 더 첨가하였다. 3분간 교반한 후에, 에틸알루미늄세스키클로라이드 1.140mmol을 첨가한 다음, 질소 통과를 중지하고, 에틸렌을 100l/hr의 속도로 통과시켰다.

최종적으로, $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 20.0017mmol과 에틸알루미늄세스키클로라이드 0.4300mmol을 실온에서 10분 동안 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상압 하에 75℃에서 2.5분간 중합을 행한 후, 소량의 이소부틸알콜을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 얻어진 중합체 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시키고자 하였으나, 어떠한 중합체도 얻지못하였다.

실시예 59

충분히 질소 치환한 2ℓ스테인레스 스틸(SUS)제 오토클레이브에, 1-부텐 120g, 미쓰이 헥산 880ml 및 트리아소부틸알루미늄 1.50mmol을 넣은 다음, 상기 SUS 오토클레이브를 150℃까지 가열하고 메틸알루미늄 1.140mmol을 첨가한 뒤, 하기식으로 나타내는 운데센-1-올(활성 알루미나로 건조한 뒤 진공 증류시킨 것) 1.350mmol을 더 첨가하였다. 온도를 150℃로 유지하면서, 오토클레이브를 에틸렌으로 가압하여 전체 압력이 2.0MPa-G(30kg/cm²-G)로 되도록 하였다.



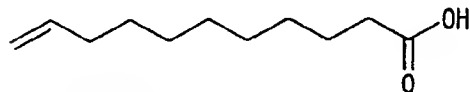
(운데센-1-올)

별도로, 충분히 질소치환한 20ml 글라스제 플라스크내에서, 디메틸실릴렌(2-메틸-4,5-벤조-1-인데닐)(2,7-디-tert-부틸플루오레닐)지르코늄 디클로라이드 0.00075mmol과 메틸알루미늄 0.4300mmol을 실온에서 10분간 접촉시킨 톨루엔 슬러리 용액을 질소와 함께 주입한 다음, 수소 600Nm²를 더 주입하였다. 상기 주입 후 10분동안 오토클레이브의 온도를 150℃로 유지하고, 상기 주입 후 즉시 에틸렌으로 가압함으로써 내부 압력을 유지하였다. 그 다음, 소량의 이소부틸알콜을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 얻어진 중합 용액을 과량의 메탄올에 주입하여 중합체를 석출시킨 뒤, 80℃에서 12시간 동안 진공건조하였다. 그 결과, 중합체 10.40g을 얻었다. 중합 활성은 83kg/mol·Zr·hr이었다.

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성은 표 23에 나타낸다.

실시예 60

운데센-1-올 대신에 하기식으로 나타내는 운데실렌산을 사용한 것 외에는, 실시예 59와 동일한 방식으로 에틸렌, 1-부텐 및 극성기 함유 단량체를 중합하였다.

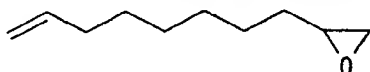


(운데실렌산)

얻어진 극성기 함유 올레핀 공중합체의 특성을 표 23에 나타낸다.

실시예 61

운데센-1-올 대신에 하기식으로 나타내는 1,2-에폭시-9-데센을 사용하고, 수소를 550Nm² 사용한 것 외에는, 실시예 59와 동일한 방식으로 에틸렌, 1-부텐 및 극성기 함유 단량체를 중합하였다.

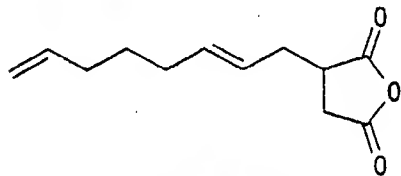


(1,2-에폭시-9-데센)

얻어진 극성기 함유 올레핀의 공중합체의 특성을 표 23에 나타낸다.

실시예 62

운데센-1-올 대신에 하기식으로 나타내는 (2,7-옥타디엔-1-일) 무수숙신산을 사용하고, 수소를 550Nm² 사용한 것 외에는, 실시예 59와 동일한 방식으로 에틸렌, 1-부텐 및 극성기 함유 단량체를 중합하였다.



((2,7-옥타디엔-1-일)무수숙신산)

얻어진 극성기 함유 올레핀의 공중합체의 특성을 표 23에 나타낸다.

실시예 63

1-부텐 대신에 프로필렌을 초기 분압분압 로 하여 주입하고, 수소를 첨가하지 않고, 80℃의 중합온도에서 중합한 것 외에는, 실시예 62와 동일한 방식으로 에틸렌, 프로필렌 및 극성기 함유 단량체를 중합하였다.

얻어진 극성기 함유 올레핀의 공중합체의 특성을 표 23에 나타낸다.

<표 23>

	구성 단위 (1)	구성 단위 (1)	구성 단위 (3) R ³ X _p	조성(몰비) (1)*1/(1)/(3)	M _w	MER (g/10 분)	M _w /M _n	T _{αβ} T _{αα} +T _{αβ}
실시에59	에틸렌	1-부텐	C ₉ H ₁₈ -OH	88/11.5/0.5	110,000	4.2	2.8	0
실시에60	에틸렌	1-부텐	C ₈ H ₁₆ -COOH	88/11.75/0.25	100,000	5.9	2.2	0
실시에61	에틸렌	1-부텐	C ₆ H ₁₂ 에폭시기	88/11.75/0.25	130,000	2.3	2.3	0.05
실시에62	에틸렌	1-부텐	C ₆ H ₁₀ 산무수물기	88/11.75/0.25	122,000	2.9	2.2	0.03
실시에63	에틸렌	프로필렌	C ₆ H ₁₀ 산무수물기	80/19.75/0.25	131,000	2.3	2.5	0.02

*1: 에틸렌

발명의 효과

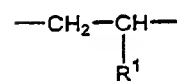
본 발명에 의한 극성기 함유 올레핀 공중합체 혹은 열가소성 수지 조성물은 금속과 극성 수지 등의 극성물질에 대한 접착성, 상용성 및 유연성이 우수하다.

(57) 청구의 범위

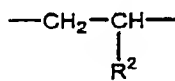
청구항 1.

하기식(1)으로 표시되는 구성 단위, 하기식(2)으로 표시되는 구성 단위 및 하기식(3)으로 표시되는 구성 단위로 되며, 분자량 분포(Mw/Mn)가 3 이하이고 또한 ^{13}C -NMR 스펙트럼으로부터 구한 $T_{\alpha\beta}$ 와 $T_{\alpha\alpha} + T_{\alpha\beta}$ 의 강도비($T_{\alpha\beta} / (T_{\alpha\alpha} + T_{\alpha\beta})$)가 1.0 이하인 극성기 함유 올레핀 공중합체:

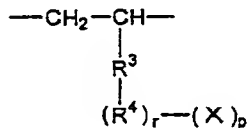
$T_{\alpha\beta} / (T_{\alpha\alpha} + T_{\alpha\beta})$ 가 1.0 이하인 극성기 함유 올레핀 공중합체:



... (1)



... (2)



... (3)

(식 중, R^1 과 R^2 는 같거나 달라도 좋고, 각각 수소 원자 또는 탄소수 1~18의 직쇄 또는 분기된 지방족 탄화수소기이며; R^3 은 탄화수소기이고; R^4 는 헤테로 원자 또는 헤테로 원자를 함유하는 기이며; r 은 0 또는 1이고; X 는 알콜성 하이드록시기, 페놀성 하이드록시기, 카복실산기, 카복실산 에스테르기, 산무수물기, 아미노기, 아마이드기, 에폭시기 및 머캅토기로부터 선택한 극성기이고; p 는 1~3의 정수이고; p 가 2 또는 3일 경우, 각각의 X 는 같거나 달라도 좋고, 이 때 r 이 0이면, X 는 R^3 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있고, r 이 1이면, X 는 R^4 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있음).

청구항 2.

제 1항에 있어서,

상기식(3)으로 표시되는 구성 단위내의 R^3 은 탄소수 11 이상의 탄화수소기인 극성기 함유 올레핀 공중합체.

청구항 3.

제 1항에 있어서,

상기식(3)으로 표시되는 구성 단위내의 X 는 페놀성 하이드록시기, 카복실산 에스테르기, 산무수물기, 아미노기, 아마이드기, 에폭시기 및 머캅토기로부터 선택한 극성기인 극성기 함유 올레핀 공중합체.

청구항 4.

제 1항에 있어서,

상기식(1)으로 표시되는 구성 단위내의 R^1 과 상기식(2)으로 표시되는 구성 단위내의 R^2 는 각각 탄소수 2 이상의 탄화수소기이고, 또한 X선 회절기로 측정된 상기 공중합체의 결정화도는 10% 이상인 극성기 함유 올레핀 공중합체.

청구항 5.

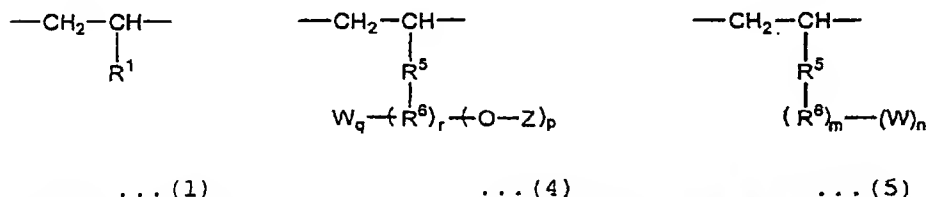
제 1항에 있어서,

상기식(1)으로 표시되는 구성 단위내의 R^1 과 상기식(2)으로 표시되는 구성 단위내의 R^2 는 각각 탄소수 2 이상의 탄화수소기이고, 또한 X선 회절기로 측정한 상기 공중합체의 결정화도는 10% 미만인 극성기 함유 올레핀 공중합체.

청구항 6.

하기식(1)으로 표시되는 구성 단위와 하기식(4)으로 표시되는 구성 단위 및 필요에 따라서 하기식(5)으로 표시되는 구성 단위로 되며, 분자량 분포(Mw/Mn)가 3 이하이고, 또한 ^{13}C -NMR 스펙트럼으로부터 구한 $T_{\alpha\beta}$ 와 $T_{\alpha\alpha} + T_{\alpha\beta}$

의 강도비 ($T_{\alpha\beta} / (T_{\alpha\alpha} + T_{\alpha\beta})$)가 1.0 이하인 분기형 극성기 함유 올레핀 공중합체:



(식 중, R^1 은 수소 원자 또는 탄소수 1~18의 직쇄 또는 분기된 지방족 탄화수소기이며; R^5 는 탄화수소기이고; R^6 는 헤테로 원자 또는 헤테로 원자를 함유하는 기이며; r 은 0 또는 1이고; Z 는 음이온 중합, 개환 중합 및 중축합 중 어느 하나에 의하여 얻어진 중합체 세그먼트이며; W 는 하이드록시기 또는 에폭시기이고; p 는 1~3의 정수이고, q 는 0, 1, 또는 2이고, $p+q \leq 3$ 이고; p 가 2 또는 3일 경우, 각각의 $-O-Z$ 은 같거나 달라도 좋고, 이 때, r 이 0이면, $-O-Z$ 은 R^5 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있고, r 이 1이면, $-O-Z$ 은 R^6 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있으며; q 가 2일 경우, 각각의 W 는 같거나 달라도 좋고, 이 때, r 이 0이면, W 는 R^5 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있고, r 이 1이면, W 는 R^6 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있으며; $p \geq 1$ 이고 $q \geq 1$ 인 경우, r 이 0이면, W 와 $-O-Z$ 은 R^5 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있으며, r 이 1이면, W 와 $-O-Z$ 은 R^6 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있으며; m 은 0 또는 1이고; n 은 1~3의 정수이고; n 이 2 또는 3일 때, 각각의 W 는 같거나 달라도 좋고, 이 때, m 이 0이면, W 는 R^6 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있으며, m 이 1이면, W 는 R^7 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있음.)

청구항 7.

제 6항에 있어서,

상기식(4)에서, r 이 0이고 Z 가 음이온 중합에 의하여 얻어진 중합체 세그먼트인 분기형 극성기 함유 올레핀 공중합체.

청구항 8.

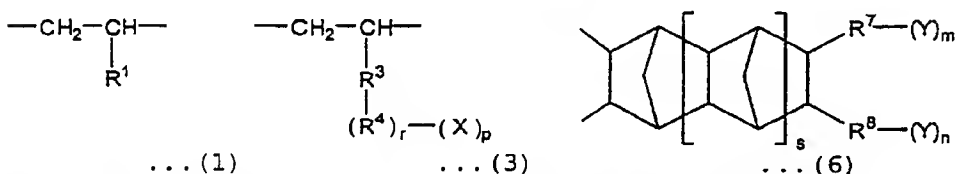
제 6항에 있어서,

상기식(4)에서, Z 가 개환 중합 또는 중축합에 의하여 얻어진 중합체 세그먼트인 분기형 극성기 함유 올레핀 공중합체.

청구항 9.

하기식(1)으로 표시되는 구성 단위와 하기식(6)으로 표시되는 구성 단위 및 필요에 따라서 하기식(3)으로 표시되는 구성 단위로 되며, 분자량 분포(Mw/Mn)가 3 이하이고 또한 ^{13}C -NMR 스펙트럼으로부터 구한 $T_{\alpha\beta}$ 와 $T_{\alpha\alpha} + T_{\alpha\beta}$

의 강도비 ($T_{\alpha\beta} / (T_{\alpha\alpha} + T_{\alpha\beta})$)가 1.0 이하인 극성기 함유 올레핀 공중합체:



(식 중, R^1 은 수소 원자 또는 탄소수 1~18의 직쇄 또는 분기된 지방족 탄화수소기이며; R^3 는 탄화수소기이고; R^4 는 헤테로 원자 또는 헤테로 원자를 함유하는 기이며; R^7 은 직접 결합 또는 탄소수 1 이상의 지방족 탄화수소기이고; R^8 은 수소원자, 직접 결합 또는 탄소수 1 이상의 지방족 탄화수소기이고; Y 는 O 및/또는 N을 함유하는 극성기이고; m 과 n 은 각각 0~2의 정수이고, $m+n$ 은 0이 아니고; s 는 0 또는 1이고; r 은 0 또는 1이고; X 는 알콜성 하이드록시기, 페놀성 하이드록시기, 카복실산기, 카복실산 에스테르기, 산무수물기, 아미노기, 아미드기, 에폭시기 및 머캅토기로부터 선택한 극성기이고; p 는 1~3의 정수이고; p 가 2 또는 3일 경우, 각각의 X 는 같거나 달라도 좋고, 이 때 r 이 0이면, X 는 R^3 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있고, r 이 1이면, X 는 R^4 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있음.)

청구항 10.

(A) 주기율표 제3족(란타노이드 및 악티노이드를 포함함)~10족으로부터 선택하는 전이 금속의 화합물과,

(B) (B-1) 유기 알루미늄 옥시화합물,

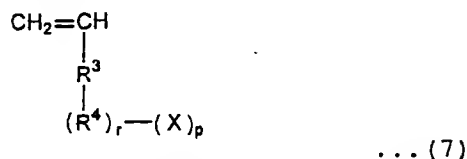
(B-2) 상기 화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및

(B-3) 유기 알루미늄 화합물;

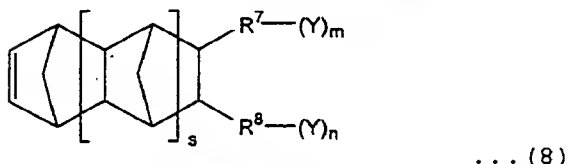
로부터 선택하는 적어도 하나의 화합물

로 되는 축매의 존재하에서,

탄소수 2~20의 α -올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 α -올레핀과, 하기식(7)으로 표시되는 극성기 함유 단량체 및 하기식(8)으로 표시되는 극성기 함유 단량체로부터 선택한 적어도 하나의 극성기 함유 단량체를 공중합하는 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제조 방법.



(식 중, R^3 는 탄화수소기이고; R^4 는 헤테로 원자 또는 헤테로 원자를 함유하는 기이며; r 은 0 또는 1이고; X 는 알콜성 하이드록시기, 페놀성 하이드록시기, 카복실산기, 카복실산 에스테르기, 산무수물기, 아미노기, 아마이드기, 에폭시기 및 머캡토기로부터 선택한 극성기이고; p 는 1~3의 정수이고; p 가 2 또는 3일 경우, 각각의 X 는 같거나 달라도 좋고, 이 때 r 이 0이면, X 는 R^3 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있고, r 이 1이면, X 는 R^4 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있음.);

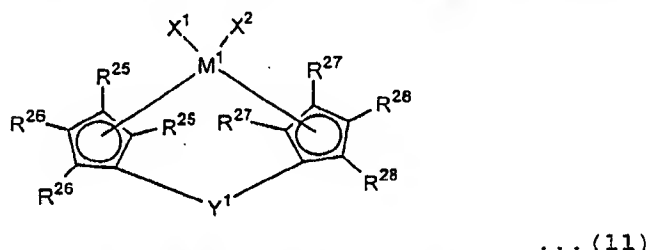


(식 중, R^7 는 직접 결합 또는 탄소수 1 이상의 지방족 탄화수소기이고; R^8 은 수소원자, 직접 결합 또는 탄소수 1 이상의 지방족 탄화수소기이고; Y 는 O 및/또는 N을 함유하는 극성기이고; m 과 n 은 각각 0~2의 정수이고, $m+n$ 은 0이 아니고; s 는 0 또는 1 임.)

청구항 11.

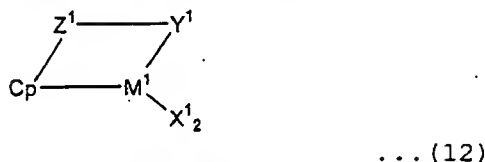
제 10항에 있어서,

상기 천이 금속 화합물(A)은 하기식(11),(12),(13),(14),(15) 및 (16) 중 어느 하나로 표시되고 또한 상기 극성기 함유 단량체는 X 가 $-\text{OH}$ 인 하기식(7)의 극성기 함유 단량체인 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제조 방법:

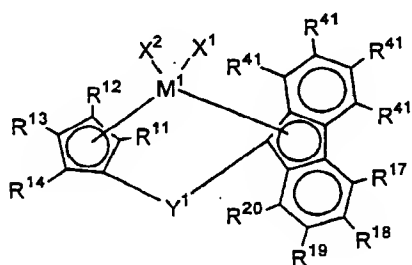


(식 중, M^1 은 주기율표 제4족의 천이 금속 원자이고; R^{25} , R^{26} , R^{27}

및 R^{28} 은 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 수소원자, 질소 함유기, 인 함유기, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 또는 할로겐 원자이며; R^{25} , R^{26} , R^{27} 및 R^{28} 로 나타내는 기들 중, 서로 인접하는 기들의 일부는 서로 결합하여 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 좋고; X^1 과 X^2 는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각은 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기, 수소 원자 또는 할로겐 원자이고; Y^1 은 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 2가의 할로겐화 탄화수소기, 2가의 실리콘 함유기, 2가의 게르마늄 함유기, 2가의 주석 함유기, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{Ge}-$, $-\text{Sn}-$, $-\text{NR}^{21}-$, $-\text{P}(\text{R}^{21})-$, $-\text{P}(\text{O})(\text{R}^{21})-$, $-\text{BR}^{21}-$ 또는 $-\text{AlR}^{21}-$ (각 R^{21} 은 서로 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 질소 원자에 1개 또는 2개의 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합된 질소 화합물의 잔기임)이다);



(식 중, M^1 은 주기율표 제4족으로부터 선택하는 천이 금속 원자이고; Cp 는 M^1 에 π 결합되어 있는 시클로펜타디에닐기 또는 그 유도체이고; Z^1 은 산소 원자, 황 원자, 붕소 원자 또는 주기율표 제14족의 원소를 함유하는 리간드이고; Y^1 은 질소 원자, 인 원자, 산소 원자 및 황 원자로부터 선택한 원자를 함유하는 리간드이고; 각 X^1 은 서로 같거나 달라도 좋고, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 20 이하이고 또한 하나 이상의 2중 결합을 가져도 좋은 탄화수소기, 실리콘 원자 20개 이하의 실릴기, 게르마늄 원자 20개 이하의 게르닐기 또는 붕소 원자 20개 이하의 보로닐기임);



... (13)

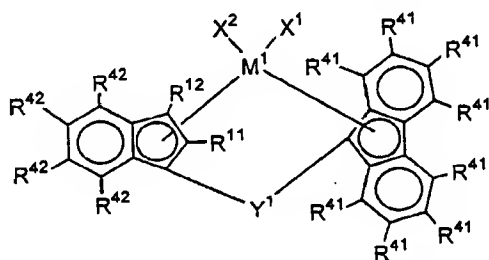
(식 중, M^1 은 주기율표 제4족의 천이 금속 원자이고; $R^{11} \sim R^{14}, R^{17}$

, R^{20} , 및 R^{41} 은 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 탄소수 1~40의 탄화수소기, 탄소수 1~40의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 또는 할로겐 원자 또는 수소 원자이며; $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{17}, R^{18}$

, R^{19}, R^{20} 및 R^{41} 로 나타내는 기들 중, 서로 인접하는 기들의 일부는 서로 결합하여 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 좋고(단, $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}$ 및 R^{41} 모두가 수소 원자인 경우, 및 R^{12} 또는 R^{13} 이 t-부틸기이고 나머지 R^{11}, R^{12}, R

$R^{13}, R^{14}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}$ 및 R^{41} 이 수소 원자인 경우는 제외); X^1 과 X^2 는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각은 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기, 수소 원자 또는 할로겐 원자이고; Y^1 은 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 2가의 할로겐화 탄화수소기, 2가의 실리콘 함유기, 2가의 게르마늄 함유기, 2가의 주석 함유기, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -Ge-, -Sn-, -NR²¹-, -P(R²¹)-, -P(O)(R²¹)-, -BR²¹- 또는 -AlR²¹

-(각 R²¹ 은 서로 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 질소 원자에 1개 또는 2개의 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합된 질소 화합물의 잔기임)이다);

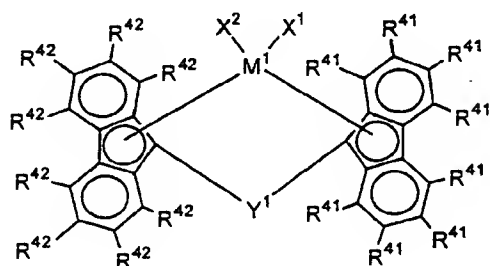


... (14)

(식 중, M^1 은 주기율표 제4족의 천이 금속 원자이고; R^{11}, R^{12}, R^{41}

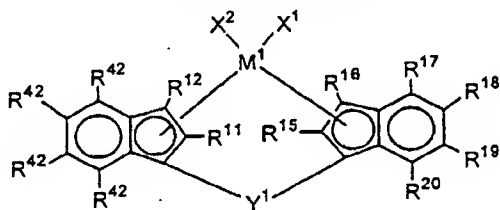
및 R^{42} 는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 탄소수 1~40의 탄화수소기, 탄소수 1~40의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 또는 할로겐 원자 또는 수소 원자이며; R^{11}, R^{12}, R^{41} 및 R^{42} 로 나타내는 기들 중에서, 서로 인접하는 기들은 서로 결합하여 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 좋고; X^1 과 X^2 는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각은 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기, 수소 원자 또는 할로겐 원자이고; Y^1 은 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기(R^{11}, R^{12}, R^{41} 및 R^{42} 모두가 수소 원자인 경우, Y^1 은 에틸렌이 아님), 탄소수 1~20의 2가의 할로겐화 탄화수소기, 2가의 실리콘 함유기, 2가의 게르마늄 함유기, 2가의 주석 함유기, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -Ge-, -Sn-, -NR²¹-, -P(R²¹)-, -P(O)(R²¹)-, -BR²¹

- 또는 -AlR²¹ -(각 R²¹ 은 서로 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 질소 원자에 1개 또는 2개의 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합된 질소 화합물의 잔기임)이다);



... (15)

(식 중, M' 은 주기율표 제4족의 전이 금속 원자이고; R^{41} 과 R^{42} 는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 탄소수 1~40의 탄화수소기, 탄소수 1~40의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 또는 할로겐 원자 또는 수소 원자이며; R^{41} 과 R^{42} 로 나타내는 기들 중에서, 서로 인접하는 기들은 서로 결합하여 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 좋고; X^1 과 X^2 는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각은 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기, 수소 원자 또는 할로겐 원자이고; Y^1 은 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 2가의 할로겐화 탄화수소기, 2가의 실리콘 함유기, 2가의 게르마늄 함유기, 2가의 주석 함유기, $-O-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-NR^{21}-$, $-P(R^{21})-$, $-P(O)(R^{21})-$, $-BR^{21}-$ 또는 $-AlR^{21}-$ (각 R^{21} 은 서로 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 질소 원자에 1개 또는 2개의 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합된 질소 화합물의 잔기임)이다);



... (16)

(식 중, M' 은 주기율표 제4족의 전이 금속 원자이고; R^{11} , R^{12} , R^{15}

$\sim R^{20}$ 및 R^{42} 는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 탄소수 1~40의 탄화수소기, 탄소수 1~40의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 또는 할로겐 원자 또는 수소 원자이며; R^{11} , R^{12} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18}

, R^{19} , R^{20} 및 R^{42} 로 나타내는 기들 중에서, 서로 인접하는 기들은 서로 결합하여 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 좋고; X^1 과 X^2 는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각은 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기, 수소 원자 또는 할로겐 원자이고; Y^1 은 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기(R^{11} , R^{12}

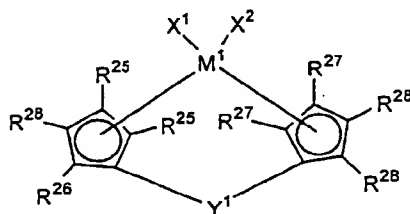
, R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} 및 R

⁴² 모두가 수소 원자인 경우, Y^1 은 에틸렌이 아님), 탄소수 1~20의 2가의 할로겐화 탄화수소기, 2가의 실리콘 함유기, 2가의 게르마늄 함유기, 2가의 주석 함유기, $-O-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-NR^{21}-$, $-P(R^{21})-$, $-P(O)(R^{21})-$, $-BR^{21}-$ 또는 $-AlR^{21}-$ (각 R^{21} 은 서로 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 질소 원자에 1개 또는 2개의 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합된 질소 화합물의 잔기임)이다.)

청구항 12.

제 10항에 있어서,

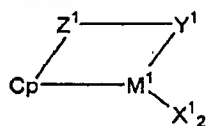
상기 전이 금속 화합물(A)은 하기식(11),(12),(13),(14),(15) 및 (16) 중 어느 하나로 표시되고 또한 상기 극성기 함유 단량체는 X가 $-NR'R''$ (R' 와 R'' 는 같거나 달라도 좋고, 각각 수소 원자 또는 알킬기임)인 상기식(7)의 극성기 함유 단량체인 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제조 방법:



... (11)

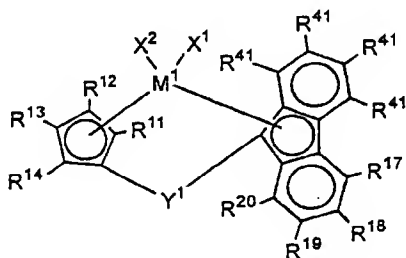
(식 중, M^1 은 주기율표 제4족의 전이 금속 원자이고; R^{25} , R^{26} , R^{27}

및 R^{28} 은 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 수소원자, 질소 함유기, 인 함유기, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 또는 할로겐 원자이며; R^{25} , R^{26} , R^{27} 및 R^{28} 로 나타내는 기들 중, 서로 인접하는 기들의 일부는 서로 결합하여 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 좋고; X^1 과 X^2 는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각은 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기, 수소 원자 또는 할로겐 원자이고; Y^1 은 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 2가의 할로겐화 탄화수소기, 2가의 실리콘 함유기, 2가의 게르마늄 함유기, 2가의 주석 함유기, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -Ge-, -Sn-, -NR²¹ -, -P(R²¹)-, -P(O)(R²¹)-, -BR²¹ - 또는 -AlR²¹ -(각 R²¹ 은 서로 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 질소 원자에 1개 또는 2개의 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합된 질소 화합물의 잔기임)이다);



... (12)

(식 중, M^1 은 주기율표 제4족으로부터 선택하는 전이 금속 원자이고; Cp는 M^1 에 π 결합되어 있는 시클로펜타디에닐기 또는 그 유도체이고; Z^1 은 산소 원자, 황 원자, 붕소 원자 또는 주기율표 제14족의 원소를 함유하는 리간드이고; Y^1 는 질소 원자, 인 원자, 산소 원자 및 황 원자로부터 선택한 원자를 함유하는 리간드이고; 각 X^1 은 서로 같거나 달라도 좋고, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 20 이하이고 또한 하나 이상의 2중 결합을 가져도 좋은 탄화수소기, 실리콘 원자 20개 이하의 실릴기, 게르마늄 원자 20개 이하의 게르밀기 또는 붕소 원자 20개 이하의 보로닐기임);



... (13)

(식 중, M^1 은 주기율표 제4족의 전이 금속 원자이고; R^{11} ~ R^{14} , R^{17}

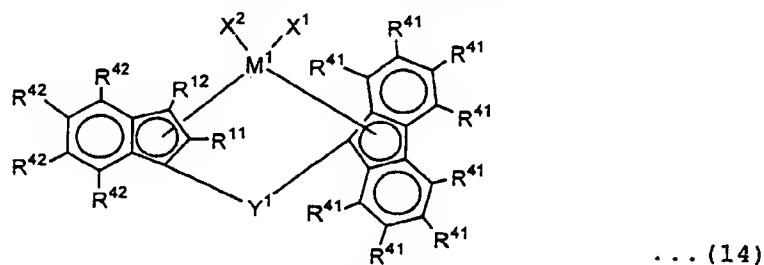
~ R^{20} , 및 R^{41} 은 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 탄소수 1~40의 탄화수소기, 탄소수 1~40의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 또는 할로겐 원자 또는 수소 원자이며; R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{17} , R^{18}

, R^{19} , R^{20} 및 R^{41} 로 나타내는 기들 중, 서로 인접하는 기들의 일부는 서로 결합하여 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 좋고(단, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} 및 R^{41} 모두가 수소 원자인 경우, 및 R^{12} 또는 R^{13} 이 t-부틸기이고 나머지 R^{11} , R^{12} , R

¹³, R^{14} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} 및 R^{41} 이 수소 원자인 경우는 제외); X^1 과 X^2 는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각은 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기, 수소 원자 또는 할로겐 원자이고; Y^1 은 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 2가의 할로겐화 탄화수소기, 2가의 실리콘 함유기, 2가의 게르마늄 함유기, 2가의 주석 함유기, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -Ge-, -Sn-, -NR²¹ -, -P(R²¹)-, -P(O)(R²¹)-, -BR²¹ - 또는 -AlR²¹

-(각 R²¹

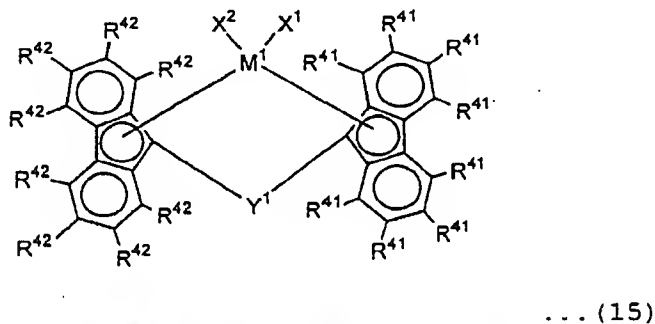
은 서로 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 질소 원자에 1개 또는 2개의 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합된 질소 화합물의 잔기임)이다);



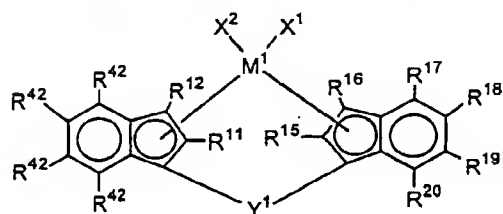
(식 중, M'은 주기율표 제4족의 천이 금속 원자이고; R¹¹, R¹², R⁴¹

및 R⁴²는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 탄소수 1~40의 탄화수소기, 탄소수 1~40의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 또는 할로겐 원자 또는 수소 원자이며; R¹¹, R¹², R⁴¹ 및 R⁴²로 나타내는 기들 중에서, 서로 인접하는 기들은 서로 결합하여 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 좋고; X¹과 X²는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각은 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기, 수소 원자 또는 할로겐 원자이고; Y¹은 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기(R¹¹, R¹², R⁴¹ 및 R⁴² 모두가 수소 원자인 경우, Y¹은 에틸렌이 아님), 탄소수 1~20의 2가의 할로겐화 탄화수소기, 2가의 실리콘 함유기, 2가의 게르마늄 함유기, 2가의 주석 함유기, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -Ge-, -Sn-, -NR²¹-, -P(R²¹)-, -P(O)(R²¹)-, -BR²¹

- 또는 -AlR²¹- (각 R²¹은 서로 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 질소 원자에 1개 또는 2개의 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합된 질소 화합물의 잔기임)이다);



(식 중, M'은 주기율표 제4족의 천이 금속 원자이고; R⁴¹과 R⁴²는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 탄소수 1~40의 탄화수소기, 탄소수 1~40의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 또는 할로겐 원자 또는 수소 원자이며; R⁴¹과 R⁴²로 나타내는 기들 중에서, 서로 인접하는 기들은 서로 결합하여 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 좋고; X¹과 X²는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각은 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기, 수소 원자 또는 할로겐 원자이고; Y¹은 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 2가의 할로겐화 탄화수소기, 2가의 실리콘 함유기, 2가의 게르마늄 함유기, 2가의 주석 함유기, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -Ge-, -Sn-, -NR²¹-, -P(R²¹)-, -P(O)(R²¹)-, -BR²¹ 또는 -AlR²¹- (각 R²¹은 서로 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 질소 원자에 1개 또는 2개의 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합된 질소 화합물의 잔기임)이다);



(식 중, M'은 주기율표 제4족의 천이 금속 원자이고; R¹¹, R¹², R¹⁵

~R⁴⁰ 및 R⁴²는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각 탄소수 1~40의 탄화수소기, 탄소수 1~40의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기 또는 할로겐 원자 또는 수소 원자이며; R¹¹, R¹², R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸

, R¹⁹, R²⁰ 및 R⁴²로 나타내는 기들 중에서, 서로 인접하는 기들은 서로 결합하여 이들 기가 결합된 탄소 원자와 함께 환을 형성해도 좋고; X¹과 X²는 서로 같거나 달라도 좋고, 각각은 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 산소 함유기, 황 함유기, 실리콘 함유기, 수소 원자 또는 할로겐 원자이고; Y¹은 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기(R¹¹, R¹²

, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ 및 R

⁴² 모두가 수소 원자인 경우, Y¹

은 에틸렌이 아님), 탄소수 1~20의 2가의 할로겐화 탄화수소기, 2가의 실리콘 함유기, 2가의 게르마늄 함유기, 2가의 주석 함유기, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -Ge-, -Sn-, -NR²¹-, -P(R²¹)-, -P(O)(R²¹)-, -BR²¹- 또는 -AlR²¹- (각 R²¹은 서로 같거나 달라도 좋고, 탄소수 1~20의 탄화수소기, 탄소수 1~20의 할로겐화 탄화수소기, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 질소 원자에 1개 또는 2개의 탄소수 1~20의 탄화수소기가 결합된 질소 화합물의 잔기임)이다.)

청구항 13.

(A) 주기율표 제3족(란타노이드 및 악티노이드를 포함함)~10족으로부터 선택한 전이 금속의 화합물과,

(B) (B-1) 유기 알루미늄 옥시화합물,

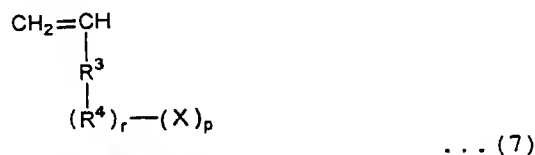
(B-2) 상기 화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및

(B-3) 유기 알루미늄 화합물;

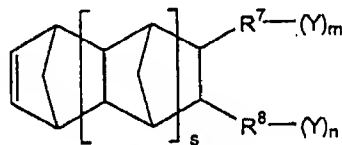
로부터 선택하는 적어도 하나의 화합물

로 되는 촉매의 존재하에서,

탄소수 2~20의 α -올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 α -올레핀과, 하기식(7)으로 표시되는 극성기 함유 단량체, 하기식(8)으로 표시되는 극성기 함유 단량체 및 하기식(9)으로 표시되는 거대 단량체로부터 선택한 적어도 하나의 극성기 함유 단량체를 공중합하는 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제조 방법:

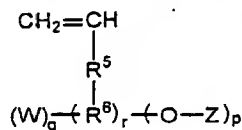


(식 중, R³은 탄화수소기이고; R⁴는 헤테로 원자 또는 헤테로 원자를 함유하는 기이고; r은 0 또는 1이고; X는 -OR, -COOR, -CRO, -C(O)NR₂, -C(OR)(R은 수소 원자 또는 탄화수소기), 에폭시기, -C≡N 또는 -NR'R''(R'과 R''는 같거나 달라도 좋고, 각각 수소 원자 또는 알킬기); p는 1~3의 정수이고; p가 2 또는 3일 경우, 각각의 X는 같거나 달라도 좋고, 이 때 r이 0이면, X는 R³의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있고, r이 1이면, X는 R⁴의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있음.);



... (8)

(식 중, R⁷은 직접 결합 또는 탄소수 1 이상의 지방족 탄화수소기이고; R⁸은 수소 원자, 직접 결합 또는 탄소수 1 이상의 지방족 탄화수소기이고; Y는 -OR, -COOR, -CRO, -C(O)NR₂, -C(OR)(R은 수소 원자 또는 탄화수소기), 에폭시기, -C≡N 또는 -NR'R''(R'과 R''는 같거나 달라도 좋고, 각각 수소 원자 또는 알킬기); m과 n은 각각 0~2의 정수이고, m+n은 0이 아니고; s는 0 또는 1임);



... (9)

(식 중, R⁵은 탄화수소기이고; R⁶는 헤테로 원자 또는 헤테로 원자를 함유하는 기이며; r은 0 또는 1이고; Z은 음이온 중합, 개환 중합 및 중축합 중 어느 하나에 의하여 얻어진 중합체 세그먼트이며; W는 하이드록시기 또는 에폭시기이고; p는 1~3의 정수이고, q는 0, 1, 또는 2이고, p+q ≤ 3이고; p가 2 또는 3일 경우, 각각의 -O-Z은 같거나 달라도 좋고, 이 때, r이 0이면, -O-Z은 R⁵의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있고, r이 1이면, -O-Z은 R⁶의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있으며; q가 2일 경우, 각각의 W는 같거나 달라도 좋고, 이 때, r이 0이면, W는 R⁵의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있고, r이 1이면, W는 R⁶의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있으며; p ≥ 1이고 q ≥ 1인 경우, r이 0이면, W와 -O-Z은 R⁵의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있으며, r이 1이면, W와 -O-Z은 R⁶의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있음).

청구항 14.

(A) 주기율표 제3족(란타노이드 및 악티노이드를 포함함)~10족으로부터 선택한 전이 금속의 화합물과,

(B) (B-1) 유기 알루미늄 옥시화합물,

(B-2) 상기 화합물(A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및

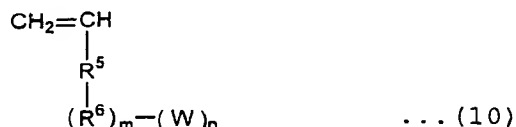
(B-3) 유기 알루미늄 화합물;

으로부터 선택하는 적어도 하나의 화합물

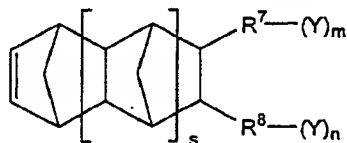
로 되는 촉매의 존재하에서,

탄소수 2~20의 α -올레핀으로부터 선택한 적어도 하나의 α -올레핀과, 하기식(10)으로 표시되는 극성기 함유 단량체, 및 필요에 따라서 하기식(8)으로 표시되는 극성기 함유 단량체를 공중합한 후에,

다음 공정(i)과 (ii) 중 어느 하나를 행하는 극성기 함유 올레핀 공중합체의 제조 방법:



(식 중, R^5 는 탄화수소기이고; R^6 는 헤테로 원자 또는 헤테로 원자를 함유하는 기이며; m 은 0 또는 1 이고; W 는 하이드록시기 또는 에폭시기이고; n 은 1~3의 정수이고; n 이 2 또는 3일 때, 각각의 W 는 같거나 달라도 좋고, 이 때, m 이 0이면, W 는 R^5 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있으며, m 이 1이면, W 는 R^6 의 동일 또는 다른 원자에 결합할 수 있음);



... (8)

(식 중, R^7 은 직접 결합 또는 탄소수 1 이상의 지방족 탄화수소기이고; R^8 은 수소 원자, 직접 결합 또는 탄소수 1 이상의 지방족 탄화수소기이고; Y 는 $-\text{OR}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CRO}$, $-\text{C(O)NR}_2$, $-\text{C(OR)}(\text{R}$ 은 수소 원자 또는 탄화수소기), 에폭시기, $-\text{C}\equiv\text{N}$ 또는 $-\text{NR}'\text{R}''$ (R' 과 R'' 는 같거나 달라도 좋고, 각각 수소 원자 또는 알킬기); m 과 n 은 각각 0~2의 정수이고, $m+n$ 은 0이 아니고; s 는 0 또는 1임);

(i) 공중합된 극성기 함유 단량체의 W 부분으로부터, 음이온 중합, 개환 중합 또는 중축합에 의하여 Z 부분을 형성하며;

(ii) 공중합된 극성기 함유 단량체의 W 부분을 음이온 중합, 개환 중합 또는 중축합에 의하여 얻어진 중합체의 말단 관능기와 반응시킴.

청구항 15.

제 1항~제 9항중 어느 한항 기재의 극성기 함유 올레핀 공중합체를 함유하는 열가소성 수지 조성물

청구항 16.

제 1항~제 9항중 어느 한항 기재의 극성기 함유 올레핀 공중합체로 된 점착성 수지.

청구항 17.

제 1항~제 9항중 어느 한항 기재의 극성기 함유 올레핀 공중합체로 된 상용화제.

청구항 18.

제 1항~제 9항중 어느 한항 기재의 극성기 함유 올레핀 공중합체로 된 수지 개질제.

청구항 19.

제 1항~제 9항중 어느 한항 기재의 극성기 함유 올레핀 공중합체로 된 충전제 분산체.

청구항 20.

제 1항~제 9항중 어느 한항 기재의 극성기 함유 올레핀 공중합체로 된 분산체.

청구항 21.

제 1항~제 9항중 어느 한항 기재의 극성기 함유 올레핀 공중합체로 된 필름 또는 시트.

청구항 22.

제 15항의 열가소성 수지 조성물로 된 점착성 수지.

청구항 23.

제 15항의 열가소성 수지 조성물로 된 상용화제.

청구항 24.

제 15항의 열가소성 수지 조성물로 된 수지 개질제.

청구항 25.

제 15항의 열가소성 수지 조성물로 된 충전제 분산체.

청구항 26.

제 15항의 열가소성 수지 조성물로 된 분산체.

청구항 27.

제 15항의 열가소성 수지 조성물로 된 필름 또는 시트